

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 2

Examen et Conservation
du
Caoutchouc manufacturé

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le Décembre 1933

PAR

Jean GRIGOROIU

PHARMACIEN-LIEUTENANT DE L'ARMÉE ROUMAINE

JURY { MM. GORIS, Président.
FABRE, Professeur.
RÉGNIER, Agrégé.

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1933

**EXAMEN ET CONSERVATION
DU CAOUTCHOUC MANUFACTURÉ**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 2

Examen et Conservation du Caoutchouc manufacturé

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le *Décembre 1933*

PAR

Jean GRIGOROIU

PHARMACIEN-LIEUTENANT DE L'ARMÉE ROUMAINE

JURY { MM. GORIS, Président.
FABRE, Professeur.
RÉGNIER, Agrégé.

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. ✱, Ț I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, Ț I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, Ț I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. ✱, Ț I..... Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, Ț I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, Ț I..... Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. ✱, Ț I..... Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, Ț I..... Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, Ț I..... Chimie analytique.
GORIS, ✱, Ț I..... Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, Ț I..... Physique.
DAMIENS, ✱, Ț I..... Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, Ț I..... Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, Ț I..... Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, Ț I..... Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, Ț I..... Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, Ț I..... Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, Ț I.

Professeurs honoraires : MM. DELEPINE, O. ✱, Ț I. et GUERBET, ✱, Ț I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, Ț I..... Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, Ț I..... Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, Ț I..... Minéralogie.
PICON, Ț I..... Chimie minérale.
BACH, Ț I..... Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE



MM. DELABY, ✱, Ț A.
PICON, Ț I.
MASCRE, Ț I.
FLEURY, Ț I.

MM. BACH, Ț I.
BEDEL, Ț I.
RÉGNIER, Ț I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, Ț I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année..... Chimie générale.
FLEURY, Ț I. et RÉGNIER, Ț I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUEGES, Ț I..... Micrographie.
LEROUX, Ț I..... Physique.
DEVAL, ✱, Ț I..... Microbiologie.
DELABY, ✱, Ț I., PICON, Ț I. et MASCRE, Ț I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, Ț I.

A MA FEMME

**Compagne et collaboratrice de
mes travaux, à laquelle j'ai à cœur
de dédier ce travail.**

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. GORIS, ✱, 🌿 I.

*De la Faculté de Pharmacie de Paris,
Directeur de la Pharmacie Centrale des Hôpitaux
et Hospices civils de Paris.*

Qui nous a fait le grand honneur
d'accepter la présidence du Jury de
cette thèse, très respectueux hom-
mage.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN COLONEL P. BRUERE, O. ✱, 🌿 I.

*Directeur du Laboratoire de Chimie de l'Inspection générale
des Substances de l'Armée.*

En témoignage respectueux de
profonde gratitude et de vive recon-
naissance pour l'accueil reçu dans
son laboratoire des Invalides, et
dont la technicité avertie et les con-
seils éclairés m'ont permis de me-
ner à bien ce travail.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ST. BOGDAN

*Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie
de Bucarest.*

Hommage de notre respectueuse
reconnaissance pour la bienveillan-
ce et la sollicitude qu'il nous a té-
moignées.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN GÉNÉRAL G. GRINTESCO

Pharmacien en Chef de l'Armée Roumaine.

Témoignage de profonde gratitu-
de et de respectueux dévouement.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN LIEUTENANT-COLONEL
DOCTEUR P. POPESCO

*Directeur du Laboratoire de Chimie de l'Habillement
de l'Armée Roumaine.*

Qui a toujours été d'une si gran-
de bonté à mon égard et n'a cessé de
me prodiguer ses conseils et ses en-
couragements, j'adresse mes senti-
ments de profonde gratitude.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN COLONEL DOCTEUR
C. CERBULESCO

*Directeur du Laboratoire Central de Chimie
de l'Hôpital militaire « Regina Elisabeta ».*

A MONSIEUR LE PHARMACIEN COLONEL N. DULLY
Pharmacien en Chef de l'Hôpital militaire « Regina Elisabeta »

A MONSIEUR LE COLONEL A. RADULESCO
Directeur du Dépôt de l'Habillement.

Hommages respectueux.

A MONSIEUR LE COMMANDANT V. ZECIU
de la Justice militaire.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN COMMANDANT S. BUSAC
De la Direction Pharmaceutique du Ministère de la Guerre.

A MONSIEUR LE PHARMACIEN CAPITAINE DOCTEUR J. BIBESCO
*Secondaire du Laboratoire Central de Chimie
de l'Hôpital militaire « Regina Elisabeta ».*

En hommage reconnaissant.

AVANT-PROPOS

L'emploi de plus en plus large du caoutchouc et son avenir illimité, surtout depuis que la forme émulsive de latex concentré commence à être utilisée dans l'industrie, nous a conduit à envisager cette question au double point de vue de l'*examen* et de la *conservation* des objets manufacturés.

En ce qui concerne les besoins chirurgicaux et l'hygiène, le pharmacien est appelé, surtout dans l'armée, à jouer le rôle d'expert, qu'il s'agisse de réception, d'examen physico-chimique, d'avis à donner ou de mesures à appliquer pour l'entretien et la remise en état du matériel formant approvisionnement.

Ces études ont été poursuivies d'après les directives qu'a bien voulu nous fournir M. le Pharmacien Colonel P. BRUÈRE, de l'Association des Ingénieurs du caoutchouc, qui nous a accueilli dans son laboratoire des Invalides à Paris et qui a guidé nos recherches. Qu'il nous soit permis de lui présenter ici nos très vifs remerciements, ainsi que l'expression de notre respectueuse et sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a toujours montrée.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur GORIS pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la Présidence de cette thèse.

Que M. le Professeur FABRE et M. le Professeur Agrégé RÉGNIER, qui ont accepté de faire partie de notre jury de thèse, veuillent bien agréer ici l'expression de notre gratitude.

Nous sommes heureux de l'occasion qui nous est offerte d'assurer notre Maître M. le Pharmacien Lieutenant-Colonel Philip POPESCO, Directeur du Laboratoire de Chimie de

l'Habillement de l'Armée Roumaine, de notre reconnaissance pour la formation que nous avons acquise dans son laboratoire et pour les enseignements autorisés qu'il nous a toujours prodigués.

Au cours de nos travaux de laboratoire, nous avons rencontré de cordiaux appuis: nous nous plaçons à remercier M. le Pharmacien Capitaine PRÉCEPTIS, Adjoint au Directeur du Laboratoire de l'Inspection Générale des Subsistances, qui nous a grandement facilité nos manipulations et M. P. WIRTH pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de son stage au laboratoire.

Afin de nous maintenir strictement dans les limites qui nous ont été tracées pour aborder cette question, en évitant les multiples incidentes auxquelles elle pourrait donner lieu, nous avons cru devoir adopter le plan suivant:

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

Caoutchouc brut

DEUXIÈME PARTIE

Caoutchouc manufacturé

TROISIÈME PARTIE

Déterminations techniques

QUATRIÈME PARTIE

Altération et conservation

CONCLUSIONS

EXAMEN ET CONSERVATION DU CAOUTCHOUC MANUFACTURÉ

INTRODUCTION

Le Caoutchouc (nom dérivé de l'indien *Caùchù*) est une matière première végétale coagulée (para, crêpe, etc...) parfois émulsive (latex), originaire de l'Amérique du Sud, douée de propriétés élastiques, et qui ne fut connue en Europe que vers 1525.

Vers cette époque, Pierre MARTYR d'ANGHIERA signala que des habitants du Mexique jouaient avec des balles d'une remarquable élasticité. C'est SAHAGUN, puis TORQUEMADA qui ont indiqué que la matière dont sont faites ces balles est une résine qui s'écoule d'un arbre appelé *ulequahuill*, avec laquelle on peut confectionner des cuirasses et des chaussures.

Pendant de longues années le caoutchouc ne fut en Europe qu'un objet de curiosité et il a fallu arriver au XVIII^e siècle, avec LA CONDAMINE, envoyé en mission au Pérou vers 1736, pour que l'attention soit ramenée sur la singulière résine, qui s'écoule d'un arbre appelé *Hyévé* par les indigènes et qui permet de fabriquer des objets élastiques [41].

Vers 1762, AUBLET en fit la description botanique complète et donna le nom d'*Hevea Guyanensis* à l'arbre découvert par FRESNEAU [36]; ce fut la première espèce scientifiquement connue. On fit entrer aussi dans la catégorie des *Hevea* un genre d'arbres comprenant le Pão de Xeringua (c'est-à-dire bois de seringue) appelé ainsi par les Portugais de la Colonie de Para parce que les Indiens fabriquaient, avec cette matière, des bouteilles en forme de poire, qu'il

suffisait de presser pour expulser le liquide préalablement introduit.

Vers la fin du XVIII^e siècle, COFFIGNY signala à Madagascar la « liane de caoutchouc » que le botaniste POIRET, en 1817, appela *Vahea*. A la même époque, HOWISON découvrit, aux Indes, une vigne à caoutchouc, que ROXBURGH dénomma *Urceola elastica*. Bientôt ROXBURGH trouva dans l'Assam une espèce nouvelle qu'il appela *Ficus elastica*.

Enfin, au début du XX^e siècle, plus de 100 espèces végétales, susceptibles d'être utilisées comme caoutchouc, ont été signalées dans diverses régions tropicales.

Actuellement les 9/10^e de la production mondiale (1) sont représentés par la gomme provenant des plantations d'*hevea brasiliensis* d'Indo-Malaisie et d'Indo-Chine, dont la variété appelée « crêpe » est la forme commerciale principale.

Le complément du marché est alimenté par le Brésil, producteur de « para », variété toujours très estimée, et par le « Funtumia » de l'Afrique Occidentale française.

Il convient d'ajouter à cette production le « caoutchouc de guayule » fourni par une synanthérée du Mexique, le *parthenium argentatum*, dont la faible production n'a pas permis jusqu'ici des importations notables en Europe.

Cette culture a été envisagée dans l'Afrique du Nord et en particulier au Maroc [11]. De même, actuellement, la fabrication de caoutchouc manufacturé à partir de latex tend à se développer, notamment dans l'industrie des tissus imperméables.

Il ne fait aucun doute que les progrès réalisés par l'emploi relativement récent des anti-oxygènes et des accéléra-

(1) Production mondiale (en tonnes): 70.000 (1900); 120.000 (1914); 350.000 (1920); 520.000 (1925); 860.000 (1929); 800.000 (1931) et 700.000 (1932).

La production potentielle est de 1.200.000 tonnes (1934); le principal consommateur, les Etats-Unis, a absorbé en 1931 la moitié des quantités du marché.

(D'après le supplément de la *Revue Générale du Caoutchouc*, n° 93, juillet-août 1933).

teurs de vulcanisation, joints à l'utilisation directe du latex contribueront largement à développer les multiples applications dont le caoutchouc est susceptible, sous réserve d'assurer sa bonne conservation, par des procédés scientifiques de stabilisation.

PREMIERE PARTIE

CAOUTCHOUC BRUT

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRE PREMIÈRE GOMME OU CAOUTCHOUC BRUT

La matière première d'origine végétale appelée caoutchouc brut utilisée pour la fabrication des objets en caoutchouc manufacturé se présente, comme nous l'avons indiqué, sous deux états:

1° Forme *émulsive*: Latex;

2° Forme *coagulée*: Crêpe, Para, Funtumia, Guayule, Balata, etc...

Nota. — Nous avons cru devoir exposer cette étude en commençant par le latex, bien que cette matière première soit la dernière venue parmi celles qui ont été jusqu'ici utilisées.

*
* *

1. — Forme *émulsive*.

Le latex est un produit de sécrétion naturelle de divers végétaux appartenant à de nombreuses familles, mais plus particulièrement à celles qui sont pourvues d'un appareil laticifère spécial (laticifères vrais): Euphorbiacées, Urticacées, Apocynacées, Asclépiadacées.

Exceptionnellement les latex des espèces où l'appareil laticifère provient de files de cellules donnant un réseau anastomosé, peuvent fournir du caoutchouc industriel; telles sont quelques composées Liguliflores [36].

Le latex est un liquide blanc et inodore, constitué par une émulsion de globules dans un sérum incolore. Ce sérum est acide ou alcalin, rarement neutre. Le latex naturel contient en général deux tiers d'eau [15].

Dans le cas particulier du caoutchouc, il renferme, outre des globules de cette matière, des *principes organiques* en dissolution ou en suspension (résines, tanins, sucres, matières protéiques diverses: globulines, peptones), des *éléments minéraux* (calcium, sodium, potassium, fer, magnésium) en combinaison avec des acides organiques (hevéique) ou minéraux (chlorhydrique).

Sa densité à $+ 4^{\circ}$ est voisine de l'unité.

En raison de sa nature colloïdale et de la présence de matières protéiques putrescibles, le latex est altérable par l'air et la chaleur; à l'air il s'altère au bout de trois jours à la température de 25° : quelques heures suffisent entre 60° et 80° .

Pour le maintenir sous son état physique initial, il est nécessaire de lui ajouter un produit conservateur. Après avoir essayé sans succès la lessive des savonniers, le carbonate de sodium, le cyanure de potassium, les phénates alcalins, on utilise aujourd'hui, presque uniquement, l'ammoniaque en solution à 2 ou 3 p. 100.

Mécanisme de la stabilisation. — En traitant le latex par une solution d'ammoniaque, le développement des bactéries est empêché. En outre, ce traitement, en saturant l'acidité (acide hévéique) éloigne la réaction du milieu du voisinage de pH 5, ce qui empêche la coagulation qui se produirait en milieu acide plus accentué. Les matières protéiques forment également une combinaison amphotère qui se comporte au cours de la fabrication comme un accélérateur de vulcanisation.

En règle générale, les solutions alcalines introduisent des ions oxydriles dont les charges négatives concourent à la stabilité du latex [36].

La quantité de gomme contenue naturellement dans le latex étant au maximum de 33 p. 100, on a cherché à pousser la concentration jusqu'à 75 p. 100 par divers procédés sans que le caoutchouc soit coagulé.

On trouve aujourd'hui sur le marché des latex à diverses concentrations:

De 38 à 40 p. 100 d'extrait sec Latex ordinaire,
60 p. 100 d'extrait sec type Jatex (ou Latex Dunlop),
75 p. 100 d'extrait sec type Revertex, etc...

Voici, à titre indicatif, la composition centésimale d'un latex concentré (type 75 p. 100) que nous avons eu à examiner:

Eau	27,40
Gomme pure	69,00
Extrait acétonique	1,38
Cendres insolubles	1,63
Cendres solubles	0,19
Azote organique	0,28
Azote inorganique	0,12
	100,00

Les détails analytiques rentrent dans le cadre des méthodes que nous donnons ultérieurement au sujet de l'analyse chimique du caoutchouc manufacturé.

Le rendement et la qualité du latex diffèrent suivant la nature du végétal et pour chaque espèce, varient avec les conditions climatologiques et le mode de culture et d'extraction.

A teneur égale en gomme, d'ailleurs, un même latex peut donner des caoutchoucs de propriétés élastiques différentes suivant l'agent employé pour la coagulation. Un coagulant faible donne un précipité pulvérulent ou floconneux et un

coagulant fort produit, au contraire, un caillot élastique à structure réticulaire.

« Ce sont les acides et les sels de métaux bi ou trivalents qui produisent le plus facilement cette coagulation » [36].

II. — Formes coagulées.

Il existe de nombreuses formes coagulées de caoutchouc brut.

Nous nous bornerons ici à étudier les variétés principales qui sont, dans leur ordre d'importance, sur le marché: Crêpe, Para, Funtumia et Guayule.

L'importance des transactions commerciales est pour le crêpe d'environ 78 p. 100 du marché total des industries de transformation. Le Para n'atteint que 13 p. 100 et le caoutchouc africain: 8 p. 100 seulement.

A) *Crêpe* : C'est de l'*hevea brasiliensis* d'Indo-Malaisie que provient la variété commerciale appelée « Crêpe ».

Le crêpe se présente sous forme de plaques souples d'aspect rugueux, dont la coloration est jaune pâle. Sa coagulation s'effectue à l'aide d'un acide (acide acétique de préférence) [36].

Pour obtenir un caoutchouc pâle on ajoute au coagulant du bisulfite de sodium; le coagulum est lavé puis laminé.

Un autre procédé consiste à soumettre le caoutchouc à la fumée: on obtient ainsi le « crêpe fumé », ou encore « smoked sheet ».

On reproche à ce procédé de coagulation d'éliminer les protéines du sérum qui sont des accélérateurs de la vulcanisation et quelques principes naturels à caractères anti-oxygène.

Suivant la provenance du latex utilisé on obtient des crêpes de qualités différentes.

Ainsi nous trouvons comme variétés commerciales:

- a) Crêpe de Ceylan;
- b) Crêpe de Malaisie;
- c) Crêpe de Java.

Les crêpes épais sont obtenus en agglomérant plusieurs crêpes minces.

Le crêpe de Ceylan est livré par la plupart des producteurs sous forme de crêpe dentelle qui est mis en « blanket » après séchage. Celui de Malaisie et de Java est transformé en crêpe mince de texture régulière [33].

Quelques plantations de Ceylan utilisent aussi la méthode de séchage en « mats » (plaques).

L'analyse chimique du crêpe oscille dans les limites extrêmes suivantes [18]:

Eau	0,3 à 1,2 p. 100.
Substances inorganiques	0,15 à 0,45 p. 100.
Substances solubles dans l'acétone	2,5 à 3,2 p. 100.
Substances albuminoïdes	2,5 à 3,5 p. 100.
Gomme pure	92 à 94 p. 100.

Nota. — Il y a lieu de signaler ici une sorte de neige de caoutchouc, préparée sur le principe de certaines poudres de lait, et qui a fait son apparition sur le marché sous le nom de latex intégral.

Pour l'obtenir on part du latex stabilisé par l'ammoniaque et on le laisse couler sur un disque tournant à une vitesse déterminée. Le latex ainsi pulvérisé par la force centrifuge est recueilli en poudre très fine.

B) La deuxième forme commerciale « Para » est extraite également de l'*Hevea brasiliensis* et provient de l'Etat de Para (Brésil), principalement des îles du bas Amazone et de son delta [41], c'est la plus ancienne et la plus estimée en raison de l'enfumage, procédé utilisé au Brésil pour coaguler le latex d'*Hevea*. Il consiste à exposer le latex à la fumée d'un feu entretenu avec du bois. Le caoutchouc brut ainsi obtenu conserve très longtemps les propriétés du latex

intégral. Le Para se présente en pains volumineux, biscuits ronds et plats, possédant une odeur de jambon fumé, fortement colorés à l'extérieur et offrant une section nette de couleur brun miel, montrant de nombreuses couches superposées au cours des enfumages successifs [41]. Il contient en moyenne 82 p. 100 de gomme industrielle.

C) Le *Funtumia Elastica* provient d'un arbre appelé Ireh qui croît dans la forêt vierge de l'Afrique Occidentale, au Cameroun et au Congo [36]. Le Funtumia donne un latex qui coagule par addition d'eau et par la chaleur ; à l'état récent il n'est pas coagulé par les acides, mais cette coagulation peut réussir sur un latex, après plusieurs jours de vieillissement. La plus grande partie du caoutchouc d'Afrique se présente sous la forme de balles de dimensions très variables.

Suivant la forme sous laquelle le produit commercial se présente, on fait suivre le nom du pays d'origine d'un qualificatif spécifique de cette forme [41] : Twist (cordon), strips (bandelettes), nuts (noix), etc...

D) Enfin, il convient de signaler le caoutchouc de Guayule retiré d'une composée du Mexique, le *Parthénium argentatum* qui n'arrive pas pratiquement sur le marché européen [11].

Ce caoutchouc est de coloration noire, gluant, de valeur médiocre, employé seul, mais à cause de son bas prix et de son caractère plastifiant il a acquis droit de cité sur le marché américain [36].

Cette matière première est très riche en résines (jusqu'à 20 p. 100) en substances minérales : 2-3 p. 100 et en substances azotées : 2-2,5 p. 100.

CHAPITRE DEUXIÈME

SUCCÉDANÉS ARTIFICIELS ET NATURELS DU CAOUTCHOUC

L'emploi considérable du caoutchouc dans l'industrie a provoqué la recherche de substances naturelles ou artificielles jouissant de propriétés analogues et susceptibles de le remplacer dans certaines de ses applications ou au moins partiellement dans les mélanges, tout en étant d'un prix de revient notablement inférieur.

Dans cet ordre d'idées on a préparé sous le nom de factices, des succédanés qui ont trouvé des applications utiles, notamment comme plastifiants. On donne le nom de factices à des substances à base d'huile vulcanisée, qui se présentent sous une forme élastique et souple. Le pouvoir d'absorption des huiles par le soufre est reconnu depuis longtemps et les huiles sulfurées sont utilisées depuis de nombreuses années sous le nom de baumes de soufre [28].

Les premières recherches sur la composition des huiles sulfurées furent entreprises par l'Anglais ANDERSON, en 1847. Plus tard, NICKLÈS et ROCHLEDER montrèrent que le chlorure de soufre possède une action sur les huiles. Cette action fut l'objet d'études ultérieures de ROUSSIN, PERRA, BRUCE et WARREN.

Deux procédés existent pour obtenir les combinaisons sulfurées des huiles et des graisses : procédé au soufre et procédé au chlorure de soufre.

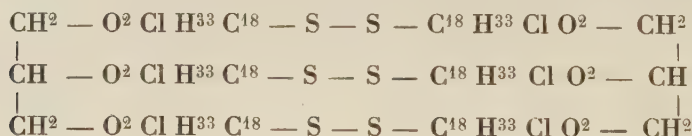
Le premier procédé (traitement par la fleur de soufre à chaud) donne les factices bruns ; le second (au chlorure de soufre) produit les factices blancs.

Dans la préparation des factices, on peut employer toutes les huiles végétales à base d'oléates, de palmitates et de stéarates.

L'huile de lin, et en général toutes les huiles siccatives, se combinent au soufre et au chlorure de soufre, d'autant plus facilement qu'elles sont plus oxydées.

Diverses théories ont été émises pour expliquer la réaction entre les huiles et le soufre ou le chlorure de soufre.

FAWSITT prétend qu'il y a tout simplement substitution du soufre à l'hydrogène, sans s'occuper du chlore [19]. BURGHARDT admet que le chlore enlève de l'hydrogène à la molécule et qu'il s'élimine sous forme d'acide chlorhydrique [41]. D'après HENRIQUES, le soufre et le chlore existent dans les factices suivant des proportions relatives qui sont celles du chlore et du soufre lui-même ; c'est-à-dire 6,4 de soufre pour 7,1 de chlore, par suite le chlorure de soufre se fixerait intégralement. Une expérience de R. DHOMMÉE vient confirmer cette manière de voir. En faisant réagir le chlorure de soufre sur la trioléine, glycéride non saturé, faisant partie intégrante de toutes les huiles grasses, il a constaté une fixation de chlorure de soufre pouvant être représentée par la formule suivante :



On peut donc en conclure que dans la production d'un factice au chlorure de soufre, il y a fixation des éléments de ce corps sur l'oléine de l'huile grasse employée [41].

Beaucoup de succédanés dérivent des factices par addition dans l'huile de diverses matières ayant pour but, ou d'améliorer la qualité, ou de diminuer le prix de revient. Ils font l'objet de brevets de fabrication et sont connus sous des noms commerciaux déposés, sans rapport avec leurs éléments constitutifs ; d'autres sont préparés d'une

manière analogue aux factices, mais en substituant à l'huile un mélange à base d'huile additionné, et parfois dans une proportion importante, de différentes matières comme : résine (colophane), copal, gomme, laque, goudrons, brais, asphalte, paraffine, ozokérite, huiles minérales, stéarine, cire du Japon.

En outre les propriétés particulières des huiles oxydées permettent d'obtenir un certain nombre de succédanés. On mélange des huiles, suivant les résultats désirés, avec des goudrons, de la poix, ou des corps analogues de peu de valeur. Ces mélanges, traités par divers agents chimiques, comme l'acide chlorhydrique, par exemple, fournissent des matières à propriétés variées, qui se substituent non seulement au caoutchouc mais aussi au cuir, à la gutta-percha, à l'ébonite, à l'ivoire, à la corne, à l'écume de mer, etc... L'addition de substances minérales permet de faire varier l'aspect, la coloration, la consistance, l'élasticité des produits obtenus dont la gamme est illimitée.

Succédanés naturels.

On peut ranger sous ce titre les corps suivants que nous signalons pour mémoire, leur addition à la gomme conduisant au caoutchouc durci du type ébonite [41].

— *Caoutchouc fossile ou Elatérite* qui est une matière bitumineuse, noirâtre, compressible et même élastique, trouvée d'abord dans les mines de Castelton.

Cette matière, en Australie, prend le nom de Coorongite ou Hélénite.

— *Fichtelite*, hydrocarbure trouvé en divers endroits, notamment au Fichtelgebirge.

— *Gilsonite* : c'est un bitume des plus purs ; on le retire des mines de la réserve indienne Uncompahgre.

— *Idrialite ou Idrialine* : hydrocarbure rare que l'on trouve dans les mines de Carniole, à Idria.

CHAPITRE TROISIÈME

CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DU CAOUTCHOUC

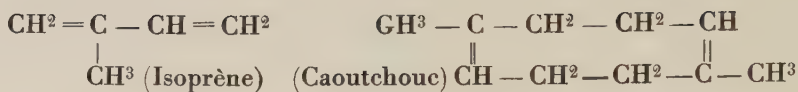
Les études sur la constitution chimique du caoutchouc débutèrent en 1826, quand Faraday lui attribua la formule brute : $C^{10} H^{16}$.

HARRIÈS, en 1827, lui donna successivement plusieurs formules ; puis en 1829, PICKLÈS proposa une formule en chaîne ouverte, avec indice indéterminé de polymérisation. Plus tard, en 1833, GRÉGORY, DALTON, HIMLY et BARNARD poursuivirent ces recherches, mais c'est en 1837 qu'Appolinaire BOUCHARDAT (1), après certains essais de MECQUER, publia les premiers travaux importants sur la constitution chimique du caoutchouc [30]. Il put isoler, en 1857, un mélange de carbures dans les produits de distillation, qu'il appela hévéène et caoutchoutène.

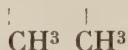
GRÉVILLE WILLIAMS, en 1860, isola l'isoprène. G. BOUCHARDAT, en 1879, par action des hydracides sur l'isoprène, obtint une matière qu'il a pu considérer comme du caoutchouc [36].

Par décomposition pyrogénée des vapeurs d'essence de térébenthine, TILDEN, en 1890, put obtenir l'isoprène. Ce carbure, comme tous les carbures non saturés, peut se polymériser facilement et donner ainsi du diméthylcyclooctadiène (caoutchouc pur).

(1) Médecin et pharmacien (1806-1886), père du professeur Gustave BOUCHARDAT.



Cette propriété de se polymériser en caoutchouc appartient également à l'érythrène : $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ et au diméthylbutadiène : $\text{CH}^2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}^2$ [36].



Cependant HIMLY, en 1847, dans les produits de décomposition, avait isolé deux liquides dont l'un qui bouillait vers 33-35° et qu'il appelait faradayine et l'autre qui bouillait vers 100° et qu'il appelait la caoutchine, avec la formule suivante : $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$. La faradayine était identique à l'isoprène obtenu par WILLIAMS : liquide incolore, mobile, de formule C^5H^8 [30]. TILDEN et Fritz HOFFMANN ont montré que le caoutchouc est constitué par des polymères de l'isoprène. HARRIÈS, par ses recherches, a montré que les molécules d'isoprène se combinaient en position 1-4 et que à chaque molécule d'isoprène correspondait une liaison double dans le caoutchouc. BOUCHARDAT et C. O. WEBER ont défini le caoutchouc comme un polyprène sans donner une indication sur son poids moléculaire. D'après STAUDINGER, la molécule de caoutchouc qui conditionne le caractère colloïdal de la solution aurait un poids moléculaire moyen d'environ 100.000 à 200.000 ; 1.000 à 3.000 molécules d'isoprène seraient donc réunies par des covalences normales pour former une grande molécule de forme filiforme, de longueur 1/2 à 1 μ et de diamètre 3-4 Å. [10]. La molécule doit donc être comparée en quelque sorte à des bâtons minces et particulièrement fragiles. C'est la raison pour laquelle l'oxygène et autres réactifs ont une double action de dédoublement sur la molécule du caoutchouc. Connaissant pour le polyprène une série double de polymères homologues de produits à molécularités basse et élevée, on a pu déterminer la façon dont les propriétés colloïdales apparaissaient au fur et à mesure de l'accroissement

de la chaîne. Les propriétés chimiques et physiques du caoutchouc sont ainsi fonction de la longueur de la chaîne.

Le caoutchouc étant un hydrocarbure non saturé à molarité élevée, les liaisons doubles peuvent être saturées par addition d'halogènes ou de chlorure de soufre. Ainsi GLADSTONE et HIBBERT ont obtenu un hexachlorure dichloré : $(C^6H^{14}Cl^6) Cl^2$ et deux bromures : $C^{10}H^{15}Br^4$ et $C^{10}H^{15}Br^5$.

En même temps WEBER obtint un tétrabromure : $C^{10}H^{16}Br^4$. Les saturations des liaisons de caoutchouc sont en connexion avec une forte action sur la molécule. L'instabilité de la molécule croît avec la longueur de la chaîne. Le caoutchouc, par une réduction catalytique, peut se transformer en hydro-caoutchouc saturé, qui représente un hydrocarbure paraffinique à haute valeur moléculaire. Toutes les réactions du caoutchouc ont lieu de façon à produire d'abord un dédoublement de la chaîne, en fractions plus courtes, et à effectuer ensuite la saturation des doubles liaisons. Les transformations chimiques du caoutchouc sont, en outre, compliquées du fait que, par suite de la position des liaisons doubles et des groupes méthyle, il se produit facilement des cyclisations correspondant au passage des terpènes aliphatiques à des terpènes cycliques.

Certains admettent que le complexe caoutchouc se conduit comme si les molécules filiformes individuelles qui le constituent étaient enchaînées dans les réactions comme des molécules à 3 dimensions [40].

Quoi qu'il en soit et pour tirer une déduction d'ordre pratique de cet exposé, nous devons insister sur la nécessité de conduire avec prudence les opérations mécaniques et les traitements physico-chimiques qui aboutissent au caoutchouc manufacturé en réduisant au minimum les phénomènes de choc qui sont des facteurs de vieillissement prématuré.

CHAPITRE QUATRIÈME

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE

La pénurie des matières premières pendant la dernière guerre, notamment en Allemagne, a conduit à reprendre les recherches pour la fabrication du caoutchouc synthétique sur des bases industrielles.

« Le caoutchouc synthétique fabriqué à partir du méthylisoprène s'est montré nettement supérieur à celui qui provient de l'érythène : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, ou de l'isoprène. Toutefois, il est très oxydable et difficile à combiner au soufre (vulcanisation). Cette dernière opération est grandement accélérée, en même temps que la détérioration par l'oxydation est notablement retardée, si l'on incorpore au produit certaines substances organiques comme la pipéridine ou le thiocarbamate de pipéridyle.

La « vulcanite » ainsi préparée, qui renfermait 25 p. 100 de soufre, était d'une qualité peu inférieure à celle des produits similaires provenant du bon caoutchouc para.

En 1915, en ajoutant de l'huile au méthylcaoutchouc, on parvint à étirer de petits bâtons cylindriques lisses pour la fabrication d'antennes en « vulcanite », qui satisfirent à toutes les conditions exigées et constituèrent la première application heureuse du produit sur une échelle commerciale. On construisit ensuite des cellules pour accumulateurs, on substitua partiellement le caoutchouc synthétique au caoutchouc naturel dans les mélanges pour enveloppes de pneumatiques et dans certains produits de récupération.

Vers la fin de 1915, plusieurs centaines de tonnes de

méthylcaoutchouc furent commandées pour les sous-marins, où le produit fut employé non seulement dans les boîtes d'accumulateurs, mais aussi dans les allumeurs Bosch. Le méthylcaoutchouc a également été utilisé dans la préparation des produits pour lesquels on emploie du caoutchouc tendre (feuilles d'emballage à haute pression, tissus pour couvertures, isolement des fils, pneumatiques). On l'a encore employé avec succès pour les enveloppes de dirigeables, et aussi pour l'isolement des câbles terrestres et sous-marins » [34].

« Récemment, l'attention a été retenue par les gaz résiduels de la « berginisation », susceptibles de conduire à un rendement économique de caoutchouc synthétique en raison du prix peu élevé des matières premières : charbons naturels et hydrogène sous pression.

La configuration dicyclique du pinène, principal constituant de l'essence de térébenthine, ne se prête pas à une transformation avantageuse en isoprène, et les rendements sont illusoires. Les terpènes monocycliques et aliphatiques se prêtent mieux à la transformation (le limonène, par exemple) et surtout par dilution avec un gaz neutre, et on peut ainsi obtenir de bonnes productions d'isoprène [30].

« La constitution du caoutchouc synthétique est vraisemblablement assez éloignée de celle du produit naturel ; sa difficile vulcanisation, en l'absence d'accélérateurs, vient à l'appui de cette manière de voir. Nous devons retenir, toutefois, la possibilité d'obtenir avec ce produit de synthèse un caoutchouc durci, capable de remplacer l'ébonite, matière qui rentre en quantité notable dans l'appareillage du Service de Santé » [11].

L'intérêt que présente la synthèse du caoutchouc a beaucoup diminué du fait du développement de la production de la matière première naturelle et notamment du caoutchouc de plantation. C'est ainsi que rien que pour la France on envisage qu'elle sera prochainement en mesure de satisfaire à tous ses besoins par ses ressources coloniales (Indochine, etc...).

DEUXIEME PARTIE

CAOUTCHOUC MANUFACTURÉ

CHAPITRE PREMIER

VULCANISATION

A. Principe. — On appelle « vulcanisation » la fixation du soufre, par divers procédés, sur la matière purifiée, afin de la rendre moins sensible à l'action des facteurs extérieurs d'altérations [11]. Par cette opération la faculté de pouvoir se souder à elle-même est perdue par la matière première, tandis que la plasticité est diminuée et que l'élasticité est considérablement augmentée. Par la vulcanisation le durcissement par le froid disparaît d'où l'emploi pour l'essai rapide de la vulcanisation du *duromètre*, sorte de dynamomètre, avec pointe mousse et cadran, sur lequel on lit l'indice de SHOOR.

La constatation de l'action protectrice remarquable du soufre sur le caoutchouc brut est attribuée à GOODYEAR ⁽¹⁾; à la suite de cette découverte, l'industrie du caoutchouc prit une grande extension.

La vulcanisation est basée sur la propriété que possèdent les carbures d'hydrogène non saturés constitutifs de

(1) Un soir de 1840 un des enfants de Goodyear laissa tomber sur le poêle un morceau de caoutchouc mêlé de soufre; Goodyear saisit la masse enflammée et la jeta par la fenêtre où elle s'accrocha à l'appui. Le lendemain, comme il avait gelé et lorsque Goodyear voulut enlever ce morceau, il s'aperçut que les parties non brûlées étaient restées élastiques, ce fut le point de départ de la découverte de la vulcanisation [36].

la gomme (dont les principaux sont des polymères de l'isoprène et de ses homologues) de se combiner au soufre et à d'autres éléments, sous l'influence de dissolvants ou de la chaleur. La proportion de soufre (1), susceptible de se combiner avec le caoutchouc, oscille d'après WEBER entre 2 et 32 p. 100. A ce stade maximum on aboutit au caoutchouc durci ou ébonite. Les états intermédiaires représentent le caoutchouc vulcanisé et sur-vulcanisé, la souplesse étant en raison inverse du pourcentage en soufre combiné à l'hydrocarbure. Quand la vulcanisation est mal réalisée, ou bien du soufre en excès (soufre libre) se fixe ultérieurement sur l'hydrocarbure, ou bien il est expulsé par un phénomène d'exsudation appelé « repousse » [11]. L'influence si remarquable du soufre sur le caoutchouc ne fut expliquée qu'en 1902, lorsque WEBER aborda cette question sur le terrain scientifique. Puis vinrent les études de Victor HENRY, SPENCE, KIRCHHOF, BARRY, OSTWALD, STEVENS, DUBOSC et plusieurs autres. Nous allons nous borner à donner quelques théories principales sur la vulcanisation du caoutchouc ; WEBER suppose que le soufre et le caoutchouc se combinent chimiquement pour former plusieurs stades de produits d'addition depuis : $C^{100}H^{160}S$ jusqu'à $C^{100}H^{160}S^{20}$.

Plus tard, SPENCE et HENRICHSON ont vérifié cette théorie de Weber et ont confirmé que l'on se trouvait en présence d'une réaction chimique. Pour OSTWALD, la vulcanisation à chaud du caoutchouc serait une absorption physique du soufre et non une combinaison chimique définie comme le prétendait WEBER ; STEVENS et SPENCE, par leurs travaux, ont infirmé la théorie d'OSTWALD. D'après DUBOSC, les protéines et les résines agissant sur le soufre produisent de l'acide sulfhydrique, tandis que le caoutchouc oxydé donne de l'acide sulfureux; les deux acides réagissant l'un sur l'autre donnent naissance à du soufre colloïdal, seul

(1) D'après BRUNI [14] le minimum pour le début de la vulcanisation serait un atome de S pour 310 radicaux d'isoprène C^*H^* .

susceptible de se combiner au caoutchouc [49]. Pour M. BOIRY, le caoutchouc vulcanisé doit contenir toute une série de composés sulfurés à différents degrés de polymérisation résultant de l'élévation de la température [3]. DONATH considère la vulcanisation comme un phénomène analogue à celui de la formation d'un alliage.

Le caoutchouc, entrerait avec le soufre, dans une série de combinaisons, avec des proportions indéfinies qui modifient profondément les propriétés physiques de chacun des composants. ERDMANN donne la théorie suivante : « Si on fond du soufre et que l'on porte la température à 160°, on constate qu'il y a formation à la fois de thiozone S³ et d'un produit de polymérisation amorphe, visqueux, le soufre octatomique S⁸. Se basant sur la formule d'HARRIÈS, ERDMANN admet que le diméthyl-cyclo-octadiène polymérisé [C⁸H¹⁰ (CH³)²] η , qui constitue le caoutchouc vierge, dissout le soufre octatomique polymérisé S⁸ pour donner une solution à demi-solide. Sous l'influence de la chaleur, au cours de la vulcanisation, la molécule S⁸ se dissocie en thiozone S³ et le corps produit se combine au caoutchouc.

Le caoutchouc souple serait alors une thiozonide de diméthyl-cyclo-octadiène et l'ébonite un polythiozonide. Mais la vulcanisation ayant lieu ordinairement à 145°, comment admettre dans le mélange à vulcaniser la formation de thiozone S³ et de soufre octatomique, puisque ces formes ne prennent naissance qu'à 160°, température à laquelle la pyrogénéation du caoutchouc commence [21]. Enfin BRISOW admet que, pendant la vulcanisation, il ne se produit pas de chaleur. Il est combattu par WEBER.

*
**

B. Réalisation. — La réalisation industrielle de la vulcanisation s'effectue dans les conditions suivantes, sur lesquelles nous reviendrons au sujet de leur application aux différentes techniques de la fabrication industrielle.

I. — a) L'objet manufacturé est confectionné avec un mélange de gomme et de soufre puis soumis à l'action de la chaleur, soit à l'autoclave, soit en étuves chauffées à 120°-130° (procédé GOODYEAR).

Cette méthode ancienne doit disparaître en raison de l'excès de soufre libre susceptible de produire des efflorescences cristallines et de l'insécurité concernant la proportion de soufre combiné.

b) Actuellement, un procédé d'avenir, dont la généralisation est limitée aux possibilités de moulage des articles manufacturés à obtenir, consiste à mélanger intimement la gomme, préalablement plastifiée par cylindrage à chaud, avec l'ensemble des substances à incorporer (soufre, accélérateur, anti-oxygène, colorants, etc...) et à réaliser sous haute pression, dans un temps aussi court que possible (et à l'abri de la vapeur) le moulage et la vulcanisation.

II. — Lorsque le soufre n'est pas intimement mélangé à la gomme, la vulcanisation se fait en amenant le soufre en contact avec la gomme, de plusieurs façons :

a) L'objet manufacturé (tube, drain, poire, etc...) est plongé dans un bain de soufre, fondu à la température de 130° à 140° pendant un certain temps (30' à 40') ; la vulcanisation s'opère et l'excès de soufre est enlevé par un bain alcalin (procédé HANCOCK) ;

b) L'objet manufacturé, s'il est en feuille assez mince, est vulcanisé par trempage de quelques secondes dans une solution de chlorure de soufre (procédé PARKES dit au *trempe*), dans un solvant volatil (benzène, tétrachlorure de carbone, etc...) ou exposé dans une chambre aux vapeurs de chlorure de soufre à la température de 50° à 60° (procédé ABBOT) ; on neutralise par un alcali, l'acide chlorhydrique libre formé ;

c) L'objet manufacturé, s'il est également en feuille mince, est vulcanisé par le soufre colloïdal produit par l'action réciproque de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, amenés à l'état gazeux dans une chambre à vulca-

nisation où les objets à vulcaniser sont exposés. Ces deux gaz, pénétrant la feuille de caoutchouc par « absorption », réagissent l'un sur l'autre en mettant en liberté du soufre colloïdal qui, sous cet état, se combine à la gomme avec la plus grande facilité (procédé PEACHEY) ;

d) Un procédé nouveau, dit par *cémentation*, est également applicable aux objets en feuille anglaise, par saupoudrage de soufre, suivi d'une action de la température, sous réserve d'incorporer dans la masse un accélérateur ultra-rapide avant congélation.

CHAPITRE DEUXIÈME

FABRICATION

L'étude de la *vulcanisation*, que nous venons d'aborder, permet de résumer dans ses grandes lignes la fabrication du caoutchouc manufacturé qui est réalisée actuellement d'après les procédés principaux suivants : feuille anglaise, calandrage, moulage et compression.

A. — Feuille anglaise.

« Cette variété de choix du caoutchouc manufacturé, fabriqué en premier lieu en Angleterre, est obtenue à partir de caoutchouc brut épuré mécaniquement, rendu homogène par malaxage, aggloméré en cylindres par forte compression, congelé, monté sur axe, puis débité par sciage en feuilles minces, finement rayées, dont les épaisseurs oscillent entre 5 millimètres (n° 1) et 2 dixièmes de millimètre (n° 18) » [11].

« Ces feuilles possèdent la propriété, quand leur coupe est récente, de se souder à elles-mêmes. Après vulcanisation elles perdent cette propriété. »

On utilise depuis longtemps la feuille anglaise pour les articles d'hygiène et de chirurgie : vessies à glace, poires de souffleries, soupapes, ballons d'oxygène, doigtiers, tubes divers, tétines, ballons, etc..., mais cette fabrication n'est pas une garantie pour le maximum de rendement à l'usage et en cours de stockage en raison du mode de vulcanisation. Pour la fabrication des tubes on découpe la feuille anglaise en rubans d'une largeur égale à la circonférence du tube,

puis, les prenant individuellement, on les fait passer dans une ouverture qui correspond à la circonférence du tube à obtenir ; la faible pression suffit pour provoquer l'adhérence.

La vulcanisation, pour les objets qui sont confectionnés en feuille anglaise, se fait *après* fabrication par les procédés suivants :

1° Par le procédé PARKES (c'est-à-dire trempage à froid dans le chlorure de soufre dissous en proportion de 2-2,5 p. 100, dans un solvant volatil, bouillant au-dessous de 100°, généralement le sulfure de carbone) ;

2° Par le procédé HANCOCK, consistant à immerger des objets manufacturés dans un bain de soufre fondu à la température de 130° à 135° ;

3° Par le procédé PEACHEY, qui consiste à soumettre les articles à l'action simultanée du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Ces deux gaz pénètrent à l'intérieur et leur réaction libère du soufre actif qui produit la vulcanisation sans chaleur ;

4° Par le procédé ABBOT (action de la vapeur de chlorure de soufre), en plaçant les objets dans une chambre, doublée de plomb, dans laquelle on vaporise du chlorure de soufre.

Comme nous le voyons la vulcanisation de ces objets, fabriqués en feuille anglaise, se fait après leur confection, ce qui n'est pas sans inconvénients ; en effet, bien que le chlorure de soufre permette une vulcanisation très rapide, il est important de signaler que le chlore a tendance à former avec la gomme des composés insolubles qui provoquent le durcissement.

D'autre part, le côté extérieur des objets est fréquemment sur-vulcanisé, tandis que le côté intérieur est fréquemment sous-vulcanisé.

Enfin la méthode qui consiste à effectuer un trempage au bain de soufre fondu ne permet pas d'apprécier la quantité de soufre combiné et la température exacte de

l'opération ; il est nécessaire en outre d'éliminer l'excès de soufre libre par immersion en bain alcalin. Or, l'expérience a montré que des traces d'alcalinité suffisaient pour rendre les objets plus sensibles à l'air et à la lumière » [12].

La coloration des objets en feuille anglaise se fait soit avant, soit après la vulcanisation ; la méthode dépend des matières colorantes employées. Voici, à titre d'exemple, un procédé de coloration : les articles sont plongés dans un bain contenant 2 à 3 p. 100 de colorant basique et teints pendant 15 minutes à 90° C., puis on ajoute du borax dans la proportion de la moitié du poids du colorant mis en œuvre et on teint encore pendant 10 minutes.

Parmi les matières colorantes les plus employées actuellement avec la feuille anglaise, citons [39] :

— l'Auramine O, et la Chrysoïdine JE qui donnent une teinte jaune ; la Rhodamine B et le Soudan III, rouge vif ; enfin, le Bleu Victoria B ; etc...

B. — Calandrage, moulage et compression.

La deuxième variété du caoutchouc manufacturé est obtenue avec des cylindres appelés « calandres » qui jouent le rôle de laminoir.

Dans certains cas, la masse est repoussée par des boudineuses sur des filières pour obtenir directement les tubes, sans soudure.

Cette forme n'a subi préalablement ni forte compression ni congélation. Avant le laminage on procède au malaxage de la gomme avec les substances à incorporer au caoutchouc (matières colorantes, charges diverses, quelquefois le soufre et les accélérateurs, etc...).

Comme *matières colorantes* minérales et organiques, citons : l'oxyde rouge de fer, le chromate de baryum, le blanc de titane, les colorants vulcafiques (Jaune 4 J ; Rubis B ; Bleu R, etc...) [39].

Les principales conditions que doit remplir une matière

colorante, destinée à être ajoutée au cours du malaxage, sont les suivantes :

a) Il est nécessaire que le colorant résiste bien aux diverses méthodes de vulcanisation ;

b) Il ne doit pas diffuser dans le caoutchouc pour pouvoir permettre la juxtaposition de mélanges de différents coloris.

En ce qui concerne les *charges*, il importe de ne pas les considérer uniquement (ainsi que leur appellation semblerait l'indiquer) comme des ingrédients destinés à diminuer le prix de revient des objets manufacturés; en effet, leur emploi est justifié :

1° Lorsque leur choix a pour but de favoriser la vulcanisation, d'assurer une meilleure conservation ou d'augmenter la résistance à l'usure ;

2° Lorsqu'il y a lieu d'abaisser le prix de revient ou de diminuer le pourcentage de la gomme pure mise en jeu.

Comme charge utile on utilise l'oxyde de zinc (1), le blanc de titane, les sels de plomb, de magnésie, de chaux, de fer, le noir de carbone, le soufre doré d'antimoine (qui vulcanise et colore en même temps la masse en rouge orangé, en passant à l'état de trisulfure), etc...

Les charges qui contribuent à abaisser le prix de revient sont nombreuses : kaolin, talc, sulfate de chaux, sulfate de baryte, oxyde de magnésium, etc....On doit citer également les déchets de caoutchouc, qu'on appelle improprement « régénérés », épurés mécaniquement, quelquefois broyés avec des débris d'armatures, dont l'utilisation secondaire, associés à des factices (matières élastiques provenant d'huiles vulcanisées), a trouvé un large débouché dans la fabrication des chaussures, des pneumatiques et des bandages de roues, dont ils retardent l'usure.

Une fois l'addition de soufre effectuée soit à l'état pur,

(1) Par la lumière de WOOD (rayons U.V. filtrés) on peut déceler l'oxyde de zinc dans un caoutchouc manufacturé : l'addition d'une goutte d'ortho-oxyquinoléine, en solution alcoolique à 0,5 % permet d'observer une fluorescence jaune. Nous avons trouvé comme limite de sensibilité 1/6000.

soit à l'état de sulfures métalliques (antimoine, baryum, plomb, etc...) en même temps que les charges, on procède à la vulcanisation qui s'obtient par les procédés GOODYEAR ou HANCOCK indiqués précédemment pour la vulcanisation de la feuille anglaise. L'excès de soufre non combiné est enlevé par des solutions alcalines.

Le caoutchouc malaxé avec les charges est parfois scié en feuille et les rayures produites le font ressembler à la feuille anglaise. Sous cette forme, on le vulcanise par les mêmes procédés que celle-ci.

La soudure du caoutchouc calandré se fait avec une dissolution de caoutchouc. Dans certains cas, les objets, comme les tubes par exemple, sont fabriqués à la filière, par compression [11].

Moulage et compression. — Nous n'avons pas à revenir sur cet intéressant procédé dont nous avons signalé la technique au sujet des méthodes de vulcanisation et qui a trouvé des applications rationnelles dans la fabrication des articles manufacturés susceptibles d'être moulés et parfois fabriqués en série (tétines, capuchons, etc...).

Nota. — A ces deux types de caoutchouc manufacturé se rattachent les fabrications qui présentent un caractère spécial, soit que la feuille anglaise est découpée en fils, soit que les masses emplastiques sont fixées sur tissus, etc.

Leur étude particulière sortirait des limites que nous nous sommes tracées.

Notons que pratiquement leur examen physique et chimique, ainsi que leur conservation, se rattachent aux indications générales fournies au cours de ce travail.

CHAPITRE TROISIÈME

ACCÉLÉRATEURS DE LA VULCANISATION

Au cours de cette étude, au sujet de la constitution physico-chimique du caoutchouc, nous avons rappelé que WEBER avait fixé entre 2 et 32 p. 100 de soufre les limites qui marquent le passage du caoutchouc « souple » au caoutchouc durci ou « Ebonite ». Dans les conditions actuelles de la fabrication industrielle on situe entre 3 p. 100 (minimum) et 4 p. 100 (maximum) les limites de la vulcanisation normale ⁽¹⁾ favorables à une bonne conservation ; l'expérience a montré que la durée de celle-ci, concernant le caoutchouc manufacturé, était solidaire du soin avec lequel la vulcanisation avait été effectuée et a montré surtout la nécessité de ne pas trop prolonger cette opération que M. P. BRUÈRE a comparée à un « choc » opératoire pouvant aller, dans certains cas, jusqu'à un « traumatisme ».

Ce résultat a pu être obtenu par l'emploi de produits à caractère catalytique auxquels on a donné le nom d'*accélérateurs* ; les premiers travaux concernant leur emploi datent de 1906 et sont dus à M. OENSLAGER [47].

En premier lieu les accélérateurs utilisés furent de nature inorganique (iodure mercurique) ; puis, vinrent des produits organiques, avec l'aniline et la thiocarbanilide. C'est ainsi que, pendant l'année 1907, tout le caoutchouc fabriqué par la « Diamond Rubber C^{ie} » était vulcanisé

(1) Ces limites ne concernent que les fabrications actuelles, certains accélérateurs — de prix prohibitifs — utilisés en quantités nettement supérieures aux doses catalytiques employées jusqu'ici, permettant de vulcaniser normalement au-dessous de 1 p. 100 de soufre [12].

avec des accélérateurs. En 1912, l'aniline fut remplacée par la diméthyl-para-phénylène proposée par David SPENCE, procédé qui fut tenu secret jusqu'en 1913.

La même année, BAYER déclara « que la vulcanisation se trouve grandement accélérée par l'addition aux caoutchoucs d'une certaine quantité de pipéridine ou de ses homologues » [20].

L'action des accélérateurs a été comparée à celle des enzymes dans les fermentations organiques; ce sont donc des catalyseurs capables de manifester leur action à dose infime. D'après leurs fonctions chimiques les accélérateurs se divisent en trois classes [49] :

- 1° Substances basiques minérales et organiques ;
- 2° Substances nitrosées aromatiques ;
- 3° Corps sulfurés dérivant de la thio-urée ou contenant des soufres à valences supplémentaires.

Les accélérateurs organiques, de beaucoup les plus nombreux, se divisent en deux catégories selon que leur molécule est azotée ou sans azote [3].

Au point de vue des applications pratiques on les divise en quatre classes : lents, semi-rapides, très rapides et ultra-rapides.

Il est important d'essayer de mettre en relief comment ces substances se comportent vis-à-vis du *soufre* et du *caoutchouc* au cours de la vulcanisation.

Plusieurs auteurs ont proposé des théories de l'accélérateur. DUBOSC donne la théorie catalytique suivante : tous les accélérateurs aminés (hexaméthylène tétramine, aniline, pipéridine, urée), mis en présence de soufre et chauffés, à la température de vulcanisation (150° environ), produisent à côté d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone, de l'acide sulfocyanique.

Pipéridine :



Aniline :



Hexaméthylène tétramine :



Or le soufre dans l'acide sulfocyanique est hexavalent, comme le montre la formule suivante :



à la température de 150° cet acide se dissocie en donnant du soufre hexavalent et de l'acide cyanhydrique :



Ce dernier, se trouvant en présence de soufre ordinaire divalent, se combine en redonnant l'acide sulfocyanique qui fournit à nouveau du soufre hexavalent. La réaction se continue jusqu'à épuisement du soufre divalent dans le mélange. En somme, dans l'hypothèse de DUBOSC, l'acide cyanhydrique est le véritable catalyseur et nous pouvons employer ce terme, car nous nous trouvons bien en présence de ces combinaisons temporaires instables qui caractérisent si bien la théorie catalytique de SABATIER. Le soufre hexavalent, mis en liberté lors de la dissociation de l'acide sulfocyanique, jouit des propriétés spéciales aux corps à l'état naissant et, en plus, est susceptible de saturer trois doubles liaisons libres appartenant au caoutchouc. Il découle de cette hexavalence nouvelle du soufre, que la rapidité de vulcanisation sera augmentée dans une proportion triple. C'est, en effet, ce qui se passe dans le cas de la pipéridine et de la thio-urée [49]. PEACHEY admet aussi que l'action des accélérateurs est de nature catalytique parce que des quantités très petites de substance sont capables de produire la réaction de vulcanisation en un temps très court. Toutefois les théories catalytiques de DUBOSC et de PEACHEY ont été infirmées par STEVENS, lequel au cours de ses recherches, n'a pas réussi à déceler à la fin de la vulcanisation l'accélérateur primitivement employé.

D'après SEIDL, ESCH et d'autres, les effets des accélérateurs sur le caoutchouc sont attribuables à une réaction thermique; théorie combattue par WEBER, OSTROMILENSKY,

KRATZ, FLOOVER et COOLIDGE, BEDFORD et SCOTT, qui considèrent que les accélérateurs se combinent avec le soufre de manière à former des sulfures ou des polysulfures.

Ces corps, susceptibles de libérer le soufre à l'état actif, se combineraient au caoutchouc; WEILL donne un tableau où les molécules d'isoprène sont représentées par des agrégats physiques ($C^{10}H^{16}$)¹⁰ liés entre eux par un chaînon. D'après lui, une bonne vulcanisation doit tendre à fixer chimiquement le soufre sur les molécules tout en conservant l'état physique colloïdal du caoutchouc.

« Les accélérateurs doivent donc rendre le soufre sous une forme active pour que celui-ci se fixe facilement sur une ou plusieurs molécules de polyprène. Ils ne doivent pas agir sur les chaînons qui unissent les agrégats physiques pour conserver le caractère colloïdal du caoutchouc » [49]. En dehors du temps de vulcanisation qui est réduit par les accélérateurs, on a remarqué que depuis l'introduction des ultra-accélérateurs de très petites quantités de soufre devenaient suffisantes pour produire une vulcanisation [14]. Les expériences ont été conduites, en 1918, avec l'aide du Docteur G. MENGHI, au laboratoire des recherches chimiques et physico-chimiques de la Société PIRELLI, à Milan. L'emploi du diméthyl-dithio-carbamate de zinc ou de corps analogues, permet d'obtenir un commencement appréciable de vulcanisation avec 0,2 p. 100 au lieu de 3-4 p. 100.

Quand on veut réaliser une vulcanisation en un temps très court, et en communiquant au caoutchouc d'excellentes propriétés mécaniques, on peut employer un mélange de deux accélérateurs [39]. A titre d'exemple, l'association de l'accélérateur rapide G. S. avec les accélérateurs D et S permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques que celles obtenues avec l'accélérateur rapide G. S. employé seul.

L'emploi des accélérateurs pour obtenir de bons résul-

tats demande de très grandes précautions. Ainsi il faut tenir compte :

- a) des quantités à ajouter au mélange en rapport avec le pourcentage de soufre ;
- b) de la température à laquelle on opère ;
- c) de la durée de l'opération ;
- d) de la matière plastifiante à ajouter (si cela est nécessaire) ;
- e) de l'usage de l'article vulcanisé ;
- f) de la qualité de la gomme ;
- g) des autres substances étrangères qui sont ajoutées au caoutchouc ;
- h) de leur « coefficient de précocité » lequel, d'après MM. G. MARTIN et THIOLLET, oscille de 1 à 6.

La vulcanisation avec un accélérateur doit toujours s'effectuer à une température inférieure au point de fusion de l'accélérateur.

A. — Accélérateurs lents.

Les accélérateurs lents sont représentés par certains corps minéraux et par des corps organiques azotés. Les corps minéraux employés en vulcanisation sont considérés, d'après WEILL, comme « des conducteurs de soufre ». Ces substances sont des bases fortes, alcalis caustiques, chaux, magnésie, oxydes et des sulfures de métaux lourds. Leur utilisation dans la vulcanisation est basée, comme nous l'avons vu, sur la dissociation du soufre S^8 en thiozone. Les accélérateurs lents organiques sont généralement employés quand on préfère prolonger la cuisson. Ils évitent la survulcanisation [49].

Voici quelques-uns des accélérateurs lents les plus usuels avec leur désignation commerciale et leur constitution chimique :

Désignation commerciale Constitution chimique

Accélérateur D.	Diphénylguanidine
Accélérateur D. T.	Diortholylguanidine
Accélérateur B.	Triphénylguanidine
Accélérateur P. T. X.	Phényltolylxylylguanidine
Accélérateur S.	Ethylidène aniline
Accélérateur L. L.	Thiocarbanilide

Dans nos essais nous avons plus particulièrement étudié l'accélérateur D (Diphénylguanidine) qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche amorphe, sans odeur, soluble dans le benzène, l'alcool, l'acétone et le chloroforme. La quantité utilisée dans la vulcanisation varie entre 0,5 et 1 p. 100 du poids de la gomme avec des proportions de soufre comprises entre 3 et 4,5 p. 100. La vulcanisation du caoutchouc avec cet accélérateur exige l'addition d'oxyde de zinc. La présence dans le mélange de factices ou de kaolin est une cause de retardement de la vulcanisation [39].

Les essais de vulcanisation que nous avons effectués avec cet accélérateur ont nécessité la température minimum de 115° pendant 70 minutes ; ils avaient pour but la recherche physico-chimique de l'accélérateur dans le caoutchouc manufacturé.

B. — Accélérateurs semi-rapides.

On emploie avec avantage les accélérateurs semi-rapides pour augmenter le rendement de la fabrication. On a remarqué que certains accélérateurs ne peuvent être employés en présence de certaines charges (oxyde de zinc notamment) habituellement utilisées. Certains accélérateurs rapides possèdent une odeur désagréable qui disparaît pendant la vulcanisation [39].

Les plus courants sont les suivants :

<i>Désignation commerciale</i>	<i>Constitution chimique</i>
Accélérateur 5 R.	Isopropylxanthate de zinc
Accélérateur R.	Méthyl-phényl-dithiocarbamate de zinc
Accélérateur G.	Mercapto benzothiazole
Accélérateur T. M.	Monosulfure de tétraméthyl- thiurame
Accélérateur T. B.	Disulfure de tétraméthylthiu- rame

Pour nos essais nous avons employé l'accélérateur rapide G. (mercapto-benzothiazole), poudre jaunâtre amorphe; F : 170-171° C., soluble dans l'acétone, l'alcool et le chloroforme. Son odeur est aromatique. La dose utilisée dans la vulcanisation varie entre 0,4 p. 100 et 1 p. 100 par rapport à la gomme en présence de 2,2 à 3 p. 100 de soufre et 5 p. 100 d'oxyde de zinc environ. En présence de factices, il agit bien ainsi que dans les mélanges contenant du kaolin ou du noir de fumée. Certains considèrent l'accélérateur rapide G. [39] comme seulement semi-rapide. La vulcanisation a été effectuée à la température de 140° pendant 65 minutes.

C. — Accélérateurs rapides.

« Les accélérateurs rapides possèdent beaucoup d'avantages pour la grosse production : ils réduisent considérablement le temps de cuisson, d'où économie de charbon et de main-d'œuvre. Certains abaissent même à 100 degrés la température de vulcanisation » [49]. Nous ne citerons qu'un exemple :

<i>Désignation commerciale</i>	<i>Constitution chimique</i>
Accélérateur Z. P. D.	Penta-méthylène - dithiocarbamate de zinc.

D. — Accélérateurs ultra-rapides.

Les accélérateurs ultra-rapides ont été découverts récemment. Ils possèdent la propriété de permettre de vulcaniser dans certains cas à froid et à l'air libre.

L'emploi de ces accélérateurs est actuellement très coûteux et par conséquent très limité. D'autre part, ils offrent l'inconvénient, lorsqu'on les introduit en même temps que le soufre, d'accentuer la vulcanisation au delà des limites voulues, dès que la température s'élève.

<i>Désignation commerciale</i>	<i>Constitution chimique</i>
--------------------------------	------------------------------

Accélérateur P. P. D. ...	Pipéridine penta - méthylène - dithio-carbamate
---------------------------	---

Accélérateur Z. I. X.	Isopropylxanthate de zinc
----------------------------	---------------------------

Accélérateur Pip-Pip	Pipérydil-dithio-carbamate de pipéridine
---------------------------	--

Accélérateur Vulcafor VI.	Diéthyl - dithio-carbamate de zinc.
---------------------------	-------------------------------------

Nous avons pratiqué des essais avec l'accélérateur Diéthyl-dithiocarbamate de zinc, qui est une poudre blanche, soluble dans l'acétone. Le mélange a été fait avec 1 g. d'accélérateur pour 100 g. de latex. La vulcanisation a été faite pendant 40 minutes à la température de 100° environ. Ces accélérateurs sont peu répandus, car ils nécessitent un matériel spécial de vulcanisation [39].

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Il ressort de ce qui précède que l'emploi des accélérateurs de vulcanisation marque un important progrès pour la fixation méthodique du soufre sur la gomme.

Nous ne saurions mieux faire que de résumer, d'après THIOLLET, les conditions principales auxquelles ces adjuvants de fabrication doivent répondre [42].

I. — Permettre d'obtenir des articles vulcanisés se conservant bien ;

II. — Posséder un long palier de vulcanisation ;

III. — Communiquer aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques ;

IV. — Permettre de réaliser la vulcanisation en un temps court ;

V. — Ne pas provoquer de vulcanisations prématurées.

Il a donc fallu établir des accélérateurs répondant à ces différentes spécifications ; nous en avons signalé dans ce chapitre les principaux types.

RECHERCHES DES ACCÉLÉRATEURS DE VULCANISATION PAR LES RAYONS ULTRA-VIOLETS FILTRÉS (U. V.)

La nature organique des accélérateurs a pour conséquence leur destruction au cours des opérations de vulcanisation.

Il nous a paru intéressant de rechercher dans quelles limites avait lieu la destruction de ces produits toujours utilisés en très faible proportion (au maximum 2 p. 100) et d'essayer de les détecter par les rayons ultra-violet filtrés (1), notamment en cours de fabrication dans un but de contrôle.

Nos essais ont été effectués avec des accélérateurs de 3 types (lent, semi-rapide et ultra-rapide).

1° Par examen direct ;

2° Sur le produit en nature dissous dans l'acétone (solution à 1 p. 1.000) ;

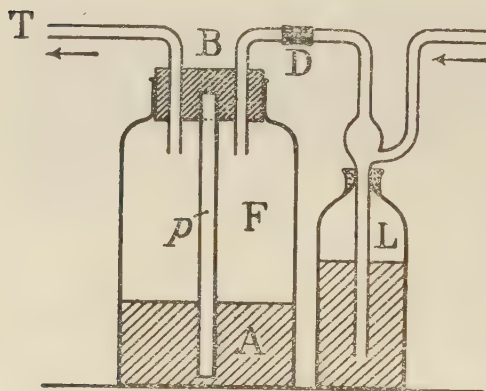
3° Sur l'extrait acétonique obtenu à partir du latex additionné d'accélérateur, avant et après vulcanisation.

(1) L'utilisation des phénomènes de fluorescence dans un but analytique est due à LEHMANN, en 1910, sous le nom de Lumineszenz-Analyse. Dans nos recherches nous avons employé les rayons ultra-violet filtrés, produits par le Panscope Bernheim type Junior, muni d'un filtre Bernheim n° 0 ; en utilisant comme support soit le quartz, soit le papier type Berzelius exempt de fluorescence.

Nota. — Nous avons choisi comme solvant l'acétone parce que ce liquide est utilisé dans l'analyse du caoutchouc (extrait acétonique) et que tous les accélérateurs examinés y sont solubles.

Dans ces deux derniers cas les examens ont été pratiqués par la *méthode capillaire* (1); celle-ci consiste à tremper dans le liquide une languette de papier qui absorbe, par capillarité, le liquide et forme des zones de couleur caractéristiques. Nous avons cherché à obtenir les teintes jaune canari et parfois vertes que donne l'oxyquinoléine en formant des complexes; aucune confusion n'est possible, même dans le cas de présence fréquente de zinc qui est insoluble dans l'acétone (2).

Pour la réalisation pratique de nos essais, en évitant, au cours des évaporations de l'acétone, l'action oxydante de l'air, nous avons utilisé le dispositif ci-après, en usage au laboratoire pour les examens à la lumière de Wood par la méthode capillaire :



F, flacon renfermant la prise d'essai d'acétone (10 cmc.).

B, bouchon de liège avec fente centrale pour soutenir le papier à filtrer et deux orifices reliés l'un, en T, à une trompe (pour accélérer l'évaporation) et en D à un flacon laveur de Dupré ren-

(1) P. W. Dankwort Luminenszens Analyse, Leipzig, 1928.

(2) Les sels de zinc en poudre ou en solution donnent par traitement avec une goutte d'orthoxyquinoléine une fluorescence jaune aux U.V.; leur insolubilité dans l'acétone écarte toute cause d'erreur. D'autre part, l'analyse capillaire, du fait de l'ascension à différentes hauteurs des produits à détecter, permet une séparation sélective ainsi que l'a montré M. GUYOT [26].

fermant une solution d'hydrosulfite de sodium (20 p. 100) pour retenir l'oxygène.

Le mode opératoire applicable à tous les accélérateurs examinés a été le suivant :

- a) Une prise d'essai de 0 gr. 01 du produit est dissoute dans 10 cmc. d'acétone préalablement mesurés dans l'appareil à évaporation.
- b) La bandelette de papier, de largeur uniforme, fixée sur le bouchon, a été ajustée de façon à affleurer le fond du flacon.
- c) Le dispositif étant relié à une trompe et au flacon laveur, et mis à l'abri de la lumière, a été réglé à la température ordinaire pour une durée d'évaporation voisine de demi-heure sous une dépression de 10 centimètres de mercure.

L'examen à la lumière de Wood a été pratiqué : par examen, sous l'écran, de la partie immergée avant et après addition d'une goutte de solution alcoolique d'ortho-oxyquinoléine (dose 0 gr. 50 pour 100 cmc. d'alcool à 60°).

DIPHÉNYLGUANIDINE OU ACCÉLÉRATEUR D (LENT)

Examen direct :

L'essai de fluorescence par examen direct sur le produit pulvérisé, placé sur lame de quartz, nous a donné une teinte gris marron.

Essai dans l'acétone :

Résultat de l'examen par les U. V. filtrés du papier à filtrer immergé et sec :

- a) Absence de fluorescence.
- b) Par addition d'une goutte de solution orthooxyquinoléine : fluorescence jaune.

L'essai répété jusqu'à disparition de la fluorescence a donné une limite de sensibilité voisine de 1 p. 10.000.

Essai dans le latex :

0 gr. 10 de diphénylguanidine, pesés avec précision, sont mélangés dans un mortier avec 10 gr. de latex d'où l'ammoniaque a été chassé, au préalable, par chauffage au bain-marie. Une prise d'essai, mise sur lame de quartz essayée aux U. V. filtrés dans les mêmes conditions n'a donné lieu à aucune fluorescence.

Essai sur l'extrait acétonique du caoutchouc vulcanisé :

0 gr. 10 d'accélérateur sont pesés avec précision et mélangés dans un mortier avec 0 gr. 30 de soufre, 0 gr. 40 d'oxyde de zinc et 10 gr. de latex. Cette opération étant terminée, on introduit ce mélange dans une étuve à la température de 145° pendant 60 minutes pour réaliser la vulcanisation. Ce caoutchouc finement divisé est épuisé à l'acétone au Soxhlet pendant 12 heures ; le liquide extractif est complété ensuite jusqu'à 100 cmc. avec de l'acétone. On en mesure 10 cmc. dans l'appareil à évaporation et suivant la technique précitée aucune fluorescence n'a été observée.

MERCAPTOBENZOTHAZOLE OU ACCÉLÉRATEUR A

(Semi-Rapide)

Examen direct :

L'essai de fluorescence sur le produit pulvérisé examiné sur lame de quartz nous a donné une teinte marron.

Essai dans l'acétone :

On a observé sur la partie qui a été immergée une zone de fluorescence marron aux U. V. d'environ 12 mm. de longueur et située à environ 30 mm. de l'extrémité inférieure.

Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence dans l'acétone.

Nous avons trouvé comme limite de sensibilité 1 p. 600.000 environ.

Essai dans le latex :

(Technique précitée)

Une prise d'essai mise sur un verre de quartz essayée aux U. V. n'a donné lieu à aucune fluorescence.

Essai sur l'extrait acétonique du caoutchouc vulcanisé :

(Technique précitée)

Aucune fluorescence n'a été constatée.

DIETHYL-DITHIOCARBAMATE DE ZINC

(Accélérateur ultra-rapide)

Examen direct :

L'essai de fluorescence sur le produit pulvérisé examiné sur lame de quartz donne une teinte verte.

Extrait dans l'acétone :

(Technique précitée)

- a) Cet essai n'a donné directement aucun résultat positif.
- b) Par traitement avec une goutte d'une solution alcoolique 0,50 p. 100 d'orthoxyquinoléine sur la partie qui a été immergée, une fluorescence jaune orange s'observe aux U. V. filtrés.

Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution à l'acétone. La limite de sensibilité trouvée a été de 1 p. 100.000 environ.

Essai dans le latex :

(Technique précitée)

Une prise d'essai mise sur un verre de quartz, essayée aux U. V. n'a donné lieu à aucune fluorescence.

Essai sur l'extrait acétonique du caoutchouc vulcanisé :

Aucune fluorescence n'a été observée, même par addition d'orthoxyquinoléine.

Ces essais confirment la destruction des accélérateurs à molécule organique (ou associée parfois à un métal, généralement le zinc) au cours de la vulcanisation.

L'emploi des rayons ultra-violetes n'est donc à retenir que pour faciliter leur classification en nature et contrôler leur présence au cours d'une fabrication avant l'addition du soufre.

Le tableau suivant donne à ce sujet d'utiles indications complémentaires (1) :

Noms commerciaux	Fluorescence observée	
	directement	dans un mélange avec crêpe
Vulkacit P. . .	Lég. brun	Gris-violet.
P. Extra	Brun chocolat	Bleu ardoise.
Thiuram	Brun rouille	Comme crêpe brut.
774 Bayer . . .	Brun rouille	d°
1000 Bayer . .	Bleu violet brill.	d°
A. Bayer	Lég. jaune	Lég. jaune caract.
D. Bayer	Lég. rougeâtre violet	Comme crêpe brut.
H. Bayer	Améthiste	d°
T. R. Bayer . .	Opalescent strié vert	d°
	noir, blanc verdâtre	Lilas caract.
470 Bayer . . .	Rouille sombre	Rouge, caract.
C. A. Bayer . .	Vert lég. violette	Blanc violet.
B. P. Bayer . .	sur fond noir: jaune soufre.	d°
	Vert sombre	Jaune gris.
576 Bayer . . .	Sur fond noir: bleu	d°
	Sur fond blanc: jaune	Violet sombre.
B. B.	Sur fond noir: noir	Violet sombre, caract.
	Sur fond blanc: jaune	Bleu ultra marine.
Captax	Sur fond noir: orange	Gris violet sombre.
Vulcamel	Sur fond noir: gris bleu	Comme crêpe brut.
Sulzin	Sur fond blanc: gris blanc.	d°
	Sur fond noir: gris brun	
Aktivit	Sur fond noir: jaune cadmium	d°
Akzelerin B..	Sur fond noir: brun pierre.	d°
	Sur fond noir: gris violet	d°

(1) G. BERNHEIM et M. GUYOT, *Traité d'analyses par les rayons ultra-violetes filtrés*, 1932. Index alphabétique des applications, p. 159.

CHAPITRE QUATRIÈME

ANTIOXYGÈNES

Il résulte des travaux de LUMIÈRE et de SEYEWETZ, de MOUREU et DUFRAISSE, etc. [35], que l'oxydation spontanée de certaines substances est retardée ou empêchée par des catalyseurs négatifs dits *anti-oxygènes*. Ce sont en général des substances possédant la fonction phénol ; toutefois des résultats analogues ont pu être obtenus avec des substances autoxydables (aldéhydes, corps non saturés).

A l'occasion de la stabilisation de l'acroléine, MOUREU et DUFRAISSE s'intéressèrent aux substances pouvant agir comme préservatrices de l'action oxydante ; ils remarquèrent que ce corps très avide d'oxygène est stabilisé par addition de pyrogallol.

En 1927, dans une Conférence faite à la Société de Chimie Industrielle, M. MOUREU a signalé les antioxygènes les plus employés à cette époque : pyrocatéchine, pyrogallol, tanin, iodure d'ammonium, chloroforme, urée, tétrachlorure de carbone, la plupart des aldéhydes, le sulfite de sodium, etc...

Il semble que les premiers savants qui se soient préoccupés de leur emploi pour préserver le caoutchouc, qui est facilement oxydable, soient BERNSTEIN et HELBRONNER.

On a constaté que l'un des procédés servant à la préparation du caoutchouc brut : l'enfumage, produit des composés phénolés qui sont des anti-oxygènes puissants et seraient la cause de la meilleure conservation de la feuille fumée comparativement au crêpe blanc [29].

On a constaté que le caoutchouc dont les résines ont été

extraites vieillit plus rapidement qu'un caoutchouc contenant ses résines.

La fixation de l'oxygène de l'air sur la gomme est accentuée par l'élévation de la température et de la pression atmosphérique.

L'oxydation du caoutchouc s'effectue à une vitesse uniforme aussi longtemps que la concentration d'oxygène reste au-dessous d'un certain minimum. En particulier la concentration d'oxygène dans le caoutchouc, lorsque ce dernier est exposé à l'air et à une température inférieure à 70°, est inférieure à la concentration qui entraînerait une oxydation du caoutchouc. Par contre, dès que la température dépasse cette limite l'oxydation s'accélère pour les pressions élevées. C'est pour cette raison qu'il est indispensable de ne pas exposer le caoutchouc à l'action de l'air ou de l'oxygène à des températures et à des pressions élevées [50]. L'action des antioxygènes n'est pas la même à froid qu'à chaud. Ainsi le phényl β naphthylamine paraît plus active à froid et dans l'obscurité qu'à la température de 80°, tandis que l'hydroquinone a une action plus constante [22].

L'addition d'antioxygènes dans le caoutchouc peut se faire soit avant, soit après la vulcanisation. Pour nos recherches nous avons utilisé les trois produits suivants :

Phényl- β -naphthylamine,

Di- β -naphtol symétrique para phényl diamine,

Produit dérivé de l'Aldolnaphtylamine.

Voici quelques propriétés physiques et chimiques de chacun d'eux.

Phényl — β naphthylamine :

Se présente sous l'aspect d'une poudre de couleur blanche rosée, de densité de 1,19, très soluble dans le benzène, l'alcool, l'acétone et le chloroforme. Elle possède une faible odeur aromatique et n'est pas toxique. Cet antioxygène s'emploie à la dose de 0,5 à 2 p. 100; nous l'avons utilisé à 1 p. 100. Il diminue très nettement la tendance du caout-

chouc au craquelage même lorsqu'il est soumis à des flexions et des tractions réitérées (semelles, enveloppes de pneumatiques, courroies, etc...). Il favorise également la bonne conservation des propriétés mécaniques des articles devant subir une température élevée. D'après la firme Saint-Denis, cet antioxygène serait le plus efficace qui existe. Il ne convient pas pour l'obtention de mélanges blancs ou de couleurs très claires.

Di - β naphtyl - symétrique para-phényl - diamine :

Se présente en poudre devenant avec le temps gris-verdâtre. Il est soluble dans l'acétone et le benzène. Il s'emploie dans le caoutchouc à la dose de 1-2 p. 100. Nous l'avons employé à la dose de 1,5 p. 100. Son action sur le caoutchouc est plus faible que celle du précédent.

Produit dérivé de l'aldolnaphtylamine :

Cet antioxygène est une poudre brun-tan, ayant un point de fusion peu élevé 174-175°, soluble dans l'acétone, le benzène et le chloroforme.

Nous l'avons employé à la dose de 1 p. 100.

Parmi les antioxygènes qui se trouvent sur le marché, il en existe beaucoup dont la formule chimique est tenue secrète par les fabricants.

Voici un tableau des antioxygènes les plus employés avec leur constitution chimique et leur désignation commerciale [29].

<i>Désignations commerciales</i>	<i>Composition chimique</i>
Nonox ordinaire	Produit dérivé de l'aldolnaphtylamine.
Stabilite	Diphényléthylènediamine.
Stabilite Alba	Diorthotolyléthylènediamine.
V. G. B.	Acétaldéhyde éthylènediamine.
Oxynone	Diaminodiphénylamine non symétrique.
Néozone A.	Phénylalphanaphtylamine.

Néozone C.	92 % néozone A. + 8 % métatoluylènediamine.
Néozone Standard	Phénylalphanaptylamine + métatoluylènediamine + acide stéarique.
Néozone D.	Phénylbétanaphtylamine.
Néozone E.	Néozone D. + diamine.
Resistox	Aldolaniline.
Albasan	Bétanaphtol suramine.
B. L. E.	Réaction d'amines.
Grasselerager A. (nouvel Antox)	Dérivé de la butyraldéhyde aniline.
Ancien Antox	Paraminophénol + sulfate de barryte.
Agerite blanche	Dibétanaphtyl paraphénylènediamine symétrique.
Agerite poudre	Phénylbétanaphtylamine.
Agerite résine	Aldolalphanaptylamine.
Parazone	Parahydroxydiphénol.
Zalba	Dérivé d'aniline.
Heliozone	Une cire + un antioxydant.
Antioxygène M. C.	Phényl β Naphtylamine.
Antioxygène R. A.	Aldol — et β Naphtylamine.
Antioxygène R. M. — R. O..	Mélange d'Aldol et β Naphtylamine.

Les conditions d'emploi des antioxygènes dans le caoutchouc dépendent :

- a) de la nature de la gomme brute et de sa proportion dans le caoutchouc,
- b) de la nature de la matière étrangère ajoutée (matières colorantes, charges, accélérateurs, etc...),
- c) de la température et de la durée de vulcanisation,
- d) du mode d'addition, soit avant, soit après la vulcanisation,
- e) de sa destination.

Pour vérifier la résistance d'un antioxygène on a créé le vieillissement artificiel. Parmi les méthodes de vieillissement qui ont été imaginées, on peut citer notamment celle du four GEER-EVANS, qui est maintenant universellement connue, celle plus récente de la bombe à oxygène de BIERER et DAVIS visant plus particulièrement l'action oxydante, celle mitigée des deux précédentes de BRUNI à 80° dans une

atmosphère d'oxygène à la pression ordinaire, celles aux rayons ultra-violets, etc...

Aucune de ces méthodes n'est aussi efficace que la méthode de GEER [29].

Les propriétés des antioxygènes ne sont pas entièrement détruites par la vulcanisation puisque, soumis à l'épuisement par l'acétone, le caoutchouc vulcanisé devient encore plus sensible à l'oxygène ; le solvant lui enlève donc des antioxygènes.

Dans notre recherche nous avons en effet trouvé les antioxygènes dans le liquide extractif que nous avons employé.

Quelques accélérateurs par suite de leur action antioxygène jouent un rôle protecteur. La Badische Anilin und Soda Fabrik fut même conduite à employer de ces corps pour la conservation du caoutchouc synthétique, qui se détériorait rapidement.

Citons parmi les accélérateurs dont les effets antioxygènes sont plus faibles mais nets, l'éthylidène-aniline, le mercaptobenzothiozol et le disulfure de tétraméthylthiurame.

Recherche des antioxygènes par les rayons ultra-violets filtrés (U. V.):

Les antioxygènes sont utilisés soit par addition dans la masse, au cours de la fabrication, généralement avant vulcanisation), soit par traitement des objets fabriqués (hydroquinone, thymol, etc...) utilisés dans un but conservateur.

Il nous a paru intéressant de rechercher, comme pour les accélérateurs, dans quelles limites avait lieu la destruction de ces produits toujours utilisés en très faible proportion (au maximum 2 p. 100) et d'essayer de les détecter par les rayons ultra-violets filtrés.

Nos essais ont été effectués avec les antioxygènes suivants : phényl-B-naphtylamine, Di-B-naphtyl symétrique para phényldiamine et un produit dérivé d'aldolnaphtylamine :

- 1) par examen direct,
- 2) sur le produit en nature dissous dans l'acétone, solution à 1 p. 100,
- 3) sur l'extrait acétonique obtenu à partir du latex additionné d'antioxygènes avant et après la vulcanisation.

Nota. — Même observation que pour les accélérateurs en ce qui concerne l'emploi de l'acétone comme solvant.

Dans ces deux derniers cas les examens ont été pratiqués, comme pour les accélérateurs, par la méthode capillaire, avec le même dispositif, nécessaire pour réaliser l'évaporation dans l'obscurité et en évitant l'oxydation de l'air (v. p. 52).

Phényl β naphthylamine ou antioxygène (M. C.).

Examen direct :

L'essai de fluorescence, par examen direct, sur le produit pulvérisé, placé sur une lame de quartz, donne une teinte bleu-violacé.

Essai dans l'acétone :

A l'examen aux rayons U. V. filtrés, on observe sur la partie qui a été immergée, une zone de fluorescence bleu-violacé d'environ 18 mm. de longueur et située à environ 50 mm. de l'extrémité inférieure.

Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence, par dilution à l'acétone. La limite de sensibilité trouvée a été de 1 p. 2.000.000 environ.

Essai dans le latex :

0 g. 10 de phényl-B-naphthylamine, pesés avec précision, sont mélangés dans un mortier avec 10 g. de latex, d'où l'ammoniaque a été chassé au préalable par chauffage au bain-marie. Une prise d'essai, mise sur un verre de quartz et essayée aux rayons U. V. filtrés a donné une fluorescence

bleu-violacé. Nous avons ajouté du latex en mélangeant au mortier jusqu'à ce que la fluorescence disparaisse.

La limite de sensibilité que nous avons déterminée est voisine de 1 pour 52.000.

Essai sur l'extract acétonique du caoutchouc vulcanisé :

0 gr. 10 d'antioxygène sont pesés avec précision et mélangés dans un mortier avec 0 g. 10 d'accélérateur diphénylguanidine, 0 g. 30 de soufre, 0 g. 40 d'oxyde de zinc et 10 g. de latex. Cette opération étant terminée on introduit ce mélange dans une étuve à la température de 145° pendant 60 minutes, pour réaliser la vulcanisation. Puis ce caoutchouc finement divisé, est épuisé dans un appareil Soxhlet pendant 12 heures; le liquide extractif est complété ensuite jusqu'à 100 cmc. avec de l'acétone. Pour les essais on en mesure 10 cmc. dans l'évaporateur et on poursuit l'opération suivant la technique précitée.

A l'examen aux rayons U. V. filtrés, on observe sur la partie qui a été immergée une zone de fluorescence bleu violacé d'environ 15 mm. de longueur et située à environ 40 mm. de l'extrémité inférieure. Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution à l'acétone : la limite de sensibilité a été trouvée voisine de 1 p. 1.800.000 environ.

Di β naphthyl symétrique para phényldiamine.

Examen direct :

L'essai de fluorescence par examen direct sur le produit pulvérisé placé sur une lame de quartz a donné une teinte bleu pâle.

Essai dans l'acétone : (Technique précitée)

A l'examen aux U. V. filtrés, on observe sur la partie qui

a été immergée une zone de fluorescence bleu pâle, d'environ 23 mm. de longueur et située à environ 23 mm. de l'extrémité inférieure. Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution dans l'acétone.

La limite de sensibilité a été trouvée voisine de 1 p. 10.000.

Essai dans le latex :

0 g. 10 d'antioxygène, pesés avec précision, sont mélangés dans un mortier avec 10 g. de latex d'où l'ammoniaque a été chassé au bain-marie. Une prise d'essai mise sur un verre de quartz, examinée aux U. V. filtrés, a donné une fluorescence bleu pâle. Nous avons ajouté du latex en mélangeant au mortier jusqu'à ce que la fluorescence disparaisse. La limite de sensibilité que nous avons déterminée est d'environ 1 p. 3.000.

Essai sur l'extrait acétonique du caoutchouc vulcanisé :

0 g. 10 d'antioxygène sont pesés avec précision et mélangés dans un mortier avec 0 g. 10 d'accélérateur mercapto-benzothiozole, 0 g. 20 de soufre, 0 g. 25 d'oxyde de zinc et 10 g. de latex. Cette opération terminée, on introduit ce mélange dans une étuve à la température de 120° pendant 60 minutes pour réaliser la vulcanisation. Ce caoutchouc finement divisé est épuisé dans un appareil Soxhlet pendant 12 heures. Le liquide extractif est ensuite complété jusqu'à 100 cmc. avec de l'acétone ; on en mesure 10 cmc. dans l'appareil à évaporation. La partie qui a été immergée a fourni aux U.-V. filtrés une zone de fluorescence bleu pâle, d'environ 12 mm. de longueur et située à environ 20 mm. de l'extrémité inférieure.

Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution dans l'acétone.

La limite de sensibilité trouvée a été de 1 p. 60.000.

Produit dérivé de l'aldonaphtylamine:

Examen direct :

L'essai de fluorescence sur le produit pulvérisé examiné sur lame de quartz n'a rien donné.

Essai dans l'acétone :

(Technique précitée)

On a observé aux U. V. sur la partie qui a été immergée une zone de fluorescence bleue, d'environ 25 mm. de longueur et située à environ 40 mm. de l'extrémité inférieure. Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution dans l'acétone. La limite de sensibilité a été de 1 pour 300.000 environ.

Essai dans le latex :

0 g. 10 d'antioxygène pesés avec précision sont mélangés dans un mortier avec 10 g. de latex, d'où l'ammoniaque a été chassé par chauffage au bain-marie. Une prise d'essai mise sur un verre de quartz et essayée aux U. V. filtrés n'a donné lieu à aucune fluorescence.

Essai sur l'extrait acétonique du caoutchouc vulcanisé :

0 g. 10 d'antioxygène sont pesés avec précision et mélangés dans un mortier avec 0 g. 10 d'accélérateur diéthyl-dithiocarbamate de zinc, 0 g. 20 de soufre, 0 g. 30 d'oxyde de zinc et 10 g. de latex. Cette opération étant terminée, on introduit ce mélange dans une étuve à la température de 110° pendant 60 minutes pour réaliser la vulcanisation. Ce caoutchouc finement divisé est épuisé dans un appareil Soxhlet pendant 12 heures ; le liquide extractif est ensuite complété jusqu'à 100 cmc. par de l'acétone : on en mesure 10 cmc. dans un cristalliseur pour faire les essais par la méthode capillaire. A l'examen aux U. V. filtrés, on observe sur la partie qui a été immergée une zone de fluores-

cence bleue, d'environ 20 mm. de longueur et située à 35 mm. de l'extrémité inférieure. Nous avons répété cet essai jusqu'à disparition de la fluorescence par dilution dans l'acétone. La limite de sensibilité a été trouvée 1 pour 250.000 environ.

Il résulte de ces essais comparatifs que les produits à caractères antioxygène que nous avons examinés sont susceptibles d'être détectés par l'examen aux U. V., soit directement, soit dans l'extrait acétonique.

Nous avons constaté d'autre part que, contrairement aux accélérateurs, ils ne sont pas détruits au cours de la vulcanisation, ce qui permet de les incorporer pendant la fabrication et par conséquent assurer une répartition homogène dans les articles en caoutchouc manufacturé et porter au maximum leur activité.

TROISIEME PARTIE

DÉTERMINATIONS TECHNIQUES

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS MÉCANIQUES

L'examen rationnel des articles manufacturés en caoutchouc doit comprendre une série d'essais mécaniques variables avec l'effort demandé et adapté par suite à leur destination. Comme l'a fait remarquer judicieusement M. P. BRUÈRE à ce sujet il ne saurait être question de soumettre à une même série d'essais un ballon, un tube pour garrot et un sabot de béquille. Nous avons rappelé à dessein ces exemples qui permettent d'établir 3 catégories concernant l'*élasticité*, la *nervosité* et l'*amortissement* au choc.

Les laboratoires de recherches qui procèdent aux essais méthodiques concernant l'action des accélérateurs et des produits à caractère anti-oxygène sur les propriétés actuelles et lointaines du caoutchouc manufacturé, sont pourvus d'un appareillage spécial (dynamomètres divers : BREUIL, SCOTT, SCHOPPER) [37], dont l'emploi ne s'impose qu'à titre exceptionnel à l'occasion des réceptions. En ce qui concerne notamment les articles pour usages chirurgicaux ou l'hygiène, il suffit, dans la majorité des cas, de préciser certaines conditions mécaniques minima faciles à réaliser au laboratoire, même à renouveler en présence d'une commission de réception.

A titre d'indication, l'élasticité d'une poire de soufflerie sera définie par le diamètre maximum qui devra être atteint.

Il en sera de même pour un sac à oxygène dont le volume minimum exigé facilement contrôlable en fonction de la longueur et de la circonférence du sac.

L'expert devra profiter de ces essais pour apprécier les solutions de continuité, les défauts de résistance et *a fortiori* les hernies (fréquentes lorsque les membranes manquent d'homogénéité).

La *nervosité* d'un tube pour garrot doit permettre un allongement minimum de 5 fois la longueur initiale.

Au cours de cet essai, le résidu d'allongement (hysteresis élastique) ne devra pas être supérieur au vingtième de la longueur initiale et persister plus de deux minutes. Aucun phénomène d'affaissement ne devra être observé.

Pratiquement, l'essai s'effectue dans les conditions suivantes :

a) délimiter sur le garrot une prise d'essai de 20 centimètres (A à gauche et B à droite),

b) se placer au-dessus d'une règle de un mètre, divisée en centimètres,

c) saisir le garrot par l'extrémité de façon à pouvoir l'étirer de 5 fois sa longueur (dans le cas particulier : un mètre), et demander à un aide de maintenir le trait A en face du zéro,

d) répéter 5 fois l'opération et observer, s'il y a lieu, l'aplatissement, le résidu d'allongement et leur persistance plus ou moins longue.

La *résistance à l'écrasement* pourra être déterminée très simplement entre les mâchoires d'un étau, en plaçant le sabot à examiner entre deux lames parallèles en bois, plus larges que l'objet.

Les résultats seront comparés à ceux fournis par un échantillon-type dans les mêmes conditions.

L'essai de *tenacité* d'après SAINT-SERNIN s'effectue de la

façon suivante: trois lanières découpées dans les objets à contrôler sont saisies à la fois par les mâchoires mobiles d'une machine à mouvement alternatif de 200 millimètres de course, en deux points distants de 200 millimètres et soumises à des allongements périodiques de 200 millimètres à raison de 30 par minute [38]. Les mâchoires sont réglées au début de façon que leur écartement, pour la position la plus rapprochée des mâchoires mobiles, soit de 400 millimètres, ce qui correspond à un allongement fixe égal à 1 des lanières et à un allongement périodique égal à 2. On maintient ce régime pendant 10 minutes, après quoi, sans arrêter la mâchoire, on écarte les mâchoires de 100 millimètres de plus, de façon à porter l'allongement fixe à 1,5 et l'on continue de même, toutes les 10 minutes, accroissant ainsi l'allongement fixe de 100 millimètres chaque fois jusqu'à la rupture de 3 lanières. On note la valeur de l'allongement fixe de chaque lanière au moment où elle casse et on prend la moyenne des 3 allongements ainsi obtenus.

L'essai de tenacité est effectué sur des lanières soumises, soit à l'action de la chaleur humide à 170° ou de la vapeur d'une chaudière.

L'allongement fixe moyen obtenu doit être au moins égal à 4.

Pour les objets non soumis à l'essai à la chaleur humide, l'essai de tenacité sera effectué sur le caoutchouc à l'état naturel (en lanières ou en tubes).

L'allongement fixe moyen devra être d'au moins 5.

CHAPITRE DEUXIÈME

EXAMEN PHYSIQUE

Les essais mécaniques des objets en caoutchouc manufacturé doivent être complétés par les résultats obtenus par des examens physiques et à titre indicatif par ceux de l'analyse chimique dont l'importance est considérée actuellement comme secondaire. Nous nous sommes appliqué à ne retenir que des procédés que l'on peut utiliser à l'occasion d'une réception avec les ressources habituelles des laboratoires.

Le but à atteindre en effet est de pouvoir pratiquer, s'il y a lieu, des examens en série et de s'assurer que les objets examinés répondent bien aux conditions minima ou maxima imposées.

Indépendamment des caractères particuliers que nous avons signalés aux essais mécaniques correspondant à l'usage auquel les objets sont destinés (élasticité, nervosité, flexibilité, souplesse, etc.), il y a lieu d'apprécier ceux qui leurs sont communs et dont l'examen rentre dans le cadre des déterminations physiques.

1° Aspect extérieur (lisse ou rugueux).

2° Section nette, brillante (ou avec bulles, régions ternes).

3° Coloration homogène aussi bien en surface qu'en coupe (la teinte doit être solide, c'est-à-dire être résistante aux essais habituels d'utilisation : eau froide et bouillante, alcool, solutions acides et alcalines au dixième).

4° Densité à $+ 15^{\circ}$.

Détermination de la densité :

Par définition ce facteur exprime le rapport entre le poids d'une quantité quelconque d'un corps et celui d'un égal volume d'eau.

En ce qui concerne le caoutchouc brut ou manufacturé, trois méthodes sont applicables :

Déterminations à l'aide du picnomètre, par un mélange liquide dont on fait varier la densité et détermination rapide par le calcul en fonction des dimensions de la prise d'essai.

Signalons également l'emploi du densimètre automatique P. WALTER applicable au caoutchouc brut, aux charges, aux mélanges en cours de fabrication et au produit fini donnant la deuxième décimale avec une approximation de 30 p. 100 [48].

A. — Emploi du picnomètre :

Cette méthode très précise exige un temps d'analyse assez long ; pratiquement, les résultats obtenus par la seconde méthode, contrôlée par la troisième, sont suffisants dans la majorité des cas.

Suivant la technique classique, on pratique trois pesées :

— la première avec le picnomètre garni d'eau distillée jusqu'au trait marqué sur la partie effilée du bouchon, soit le poids P' ,

— la deuxième avec le picnomètre garni comme ci-dessus et la prise d'essai de caoutchouc sur le même plateau de balance, soit le poids P'' ; la différence $P'' - P' = P$ représente le poids de la prise d'essai,

— la troisième avec la prise d'essai introduite dans le picnomètre et le volume d'eau ramené au trait de jauge; soit le poids P''' ; la différence $P'' - P''' = p$ représente le poids d'eau éliminée correspondant au volume de la prise

d'essai, d'où la densité $= d = \frac{P}{p}$.

En opérant à la température ordinaire des laboratoires, la correction de température ne s'impose pas attendu qu'elle n'influe que sur la troisième décimale.

RÉSULTATS OBTENUS SUR DIVERS ÉCHANTILLONS

Crêpe fumé	(P = 0,5560) (p = 0,6135)	$d = \frac{0,5560}{0,6135} = 0,906$
Crêpe jaune	(P = 0,5960) (p = 0,6980)	$d = \frac{0,5960}{0,6980} = 0,876$
Para fine	(P = 0,581) (p = 0,6441)	$d = \frac{0,581}{0,6441} = 0,902$
Para lavé	(P = 0,6430) (p = 0,7152)	$d = \frac{0,6430}{0,7152} = 0,899$
Feuille anglaise de sac	(P = 0,6631) (p = 0,7031)	$d = \frac{0,6631}{0,7031} = 0,943$
Tube garrot	(P = 0,7932) (p = 0,7640)	$d = \frac{0,7932}{0,7640} = 1,038$
Tube ordinaire	(P = 0,8252) (p = 0,6341)	$d = \frac{0,8252}{0,6341} = 1,301$
Caoutchouc blanc	(P = 0,5980) (p = 0,5801)	$d = \frac{0,5980}{0,5801} = 1,030$
Joint de serrage (garniture).	(P = 1,3521) (p = 0,6221)	$d = \frac{1,3521}{0,6221} = 2,173$

B. — Mélanges liquides de densités variables :

Pour déterminer la densité par cette méthode, il faut employer des liquides dans lesquels le caoutchouc ne se dissout pas.

Deux cas sont à considérer suivant que le caoutchouc examiné est moins dense ou plus dense que l'eau.

Dans le premier cas, nous avons employé un mélange d'eau et d'alcool à 95° et dans le deuxième cas une solution concentrée de carbonate de sodium.

MODE OPÉRATOIRE. — On prend une petite éprouvette dans laquelle on introduit de l'eau (environ 50 cmc.) et un morceau de caoutchouc (1 à 2 g.) que l'on voit immédiatement plonger ou remonter à la surface, suivant qu'il est plus ou moins dense que l'eau.

a) Dans le cas où le caoutchouc est moins dense, on ajoute peu à peu, en agitant, de l'alcool à 95° jusqu'à ce que le caoutchouc reste indifférent dans le liquide ; le mélange possède à ce moment la même densité que le caoutchouc. On retire le morceau de caoutchouc et on vérifie la densité du mélange à l'aide d'un densimètre en effectuant, s'il y a lieu, la correction de température à + 15°.

b) Dans le cas où le caoutchouc est plus dense on procède de la même façon en employant au lieu d'alcool une solution concentrée de carbonate de sodium que l'on dilue jusqu'à équilibre indifférent, et on effectue, s'il y a lieu, la correction de température.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC DIVERS ÉCHANTILLONS

Crêpe fumé	0,917	0,914
Crêpe jaune	0,877	0,874
Para (fin)	0,913	0,910
Para (lavé)	0,907	0,904
Feuille anglaise de sac	0,951	0,948
Tube garrot	1,034	1,031
Tube ordinaire	1,307	1,304
Caoutchouc blanc	1,041	1,038
Joint de serrage (garniture)	2,179	2,176

C. — Détermination rapide par le calcul :

En présence de collections de caoutchouc manufacturés qui manquent d'homogénéité et particulièrement dans le

cas de tubes, il peut être utile de pratiquer en série des contrôles de densité par une méthode rapide que nous avons mise au point dans ce but.

Les résultats sont portés dans une formule générale applicable aux tubes et aux joints circulaires $D = \frac{P}{V}$, soit :

$$D = \frac{P}{L \times \pi \times \frac{(G^2 - g^2)}{4}}$$

dans laquelle P = poids (en milligrammes) de la prise d'essai ; L = longueur du tube (en millimètre) ; G et g (diamètres extérieur et intérieur (en millimètres).

A titre d'exemple :

a) soit pour un tube : P = 10.180 milligr. ; L = 100 mm. ; G = 18 mm. ; g = 15 mm.

$$D = \frac{10.180}{100 \times 3,14 \times \frac{(18^2 - 15^2)}{4}} = 1.309$$

Nota. — Le même échantillon avait fourni au picnomètre 1.301 et par la méthode des mélanges liquides 1.304.

b) soit pour un joint de serrage (garniture) :

P = 9.507 milligr. ; L = 3 mm. ; G = 76,3 mm. ; g = 63 mm.

$$D = \frac{9.507}{3 \times 3,14 \times \frac{(76,3^2 - 63^2)}{4}} = 2.179$$

Nota. — Résultats par les deux méthodes précitées : 2.173 (picnomètre) et 2.176 (mélanges liquides).

La densité fournit rapidement d'utiles indications. Supérieure à l'unité elle écarte les possibilités de fabrication en feuille anglaise. Les résultats obtenus seront utilement rapprochés du pourcentage des cendres et de leur nature.

Dans un même lot, des différences marquées mettront sur la voie d'un mauvais malaxage et du manque d'homogénéité d'une fourniture.

CHAPITRE TROISIÈME

ANALYSE CHIMIQUE

Le plan d'analyse chimique que nous avons adopté comprend essentiellement, quel que soit le type et la forme des objets à analyser, les déterminations suivantes :

Humidité.

Cendres.

Extraits par :

l'acétone,
la pyridine,
la potasse alcoolique,
le nitrobenzène.

Ces divers résultats permettent d'apprécier :

- 1° la qualité et la nature des cendres,
- 2° le soufre libre ainsi que les matières saponifiables et insaponifiables solubles dans l'acétone,
- 3° le bitume et le goudron,
- 4° les factices,
- 5° le soufre combiné, le chlore essentiellement fixé sur la gomme et la gomme pure, séparés par le nitrobenzène.

Au cours de cet exposé, nous avons donné, à titre d'exemples pratiques, les résultats obtenus avec 3 types principaux de caoutchouc manufacturé :

Feuille anglaise, garrot (tube) et caoutchouc blanc en plaques, obtenu à partir du latex.

Nota. — Plusieurs analyses chimiques d'objets en caoutchouc manufacturé pour l'hygiène et usage chirurgical

(tubes, drains, poires, sondes, gants, etc.), de diverses couleurs, correspondant aux catégories basées sur leur destination, ont été données par le Docteur BLUMENTALS [6] avec des limites très larges concernant les cendres, les factices et le pourcentage de la gomme pure.

Dosage de l'humidité.

Les méthodes de dosage de l'humidité sont basées en général sur l'entraînement de l'eau, à l'étuve, par un courant de gaz inertes (anhydride carbonique ou azote) pour éviter l'oxydation.

MODE OPÉRATOIRE. — On pèse avec précision 1 g. de caoutchouc finement divisé dans un tube léger à deux robinets. On le place dans une étuve à la température de 105° à 110°, puis on fait passer dans ce tube un courant d'anhydride carbonique séché dans l'acide sulfurique ; on maintient à cette température pendant au moins 4 heures (jusqu'à poids constant) puis on pèse [46].

Le caoutchouc brut et manufacturé renferme normalement une faible quantité d'eau (taux maximum 1 p. 100) dont la disparition complète nuit à sa bonne conservation.

Nota. — Le dosage de l'humidité dans le caoutchouc manufacturé ne s'impose pas dans la majorité des cas pour apprécier du matériel état de neuf.

Dosage des cendres totales.

Les cendres sont dosées d'après les méthodes générales d'analyse, par incinération.

MODE OPÉRATOIRE. — 1 g. de caoutchouc pesé avec précision dans une capsule de porcelaine tarée est incinéré en se servant au début d'une petite flamme, de manière à volatiliser toutes les substances organiques sans les brûler. On élève ensuite la flamme graduellement en évitant de porter le résidu trop au rouge [46].

La calcination se fait jusqu'à poids constant.

A. — Dosage des cendres insolubles dans les dissolvants. — On traite successivement, dans la capsule qui a servi à leur incinération, les cendres totales par des dissolvants acides (l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'eau régale). Les solutions acides sont évaporées et le résidu est repris par de l'eau distillée chaude. Ce lavage entraîne toutes les cendres solubles. On filtre sur un filtre sans cendres. On calcine le filtre et le résidu jusqu'à poids constant.

Essais sur les cendres insolubles dans les dissolvants. — On pulvérise finement une prise d'essai des cendres insolubles avec 4 fois son poids de carbonate de sodium calciné mélangé à parties égales avec du carbonate de potassium [43]. On opère dans un creuset de platine et on chauffe avec soin à feu nu, en élevant peu à peu la température, pour éviter les projections causées par un dégagement trop rapide de gaz carbonique. Quand le dégagement a cessé et que la masse fond tranquillement, on chauffe encore un quart d'heure environ. On refroidit alors le creuset encore rouge en le plongeant rapidement dans l'eau distillée froide ; la masse fondue se détache facilement des parois du creuset. On traite 50 cmc. de la solution ainsi obtenue avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Par concentration de la solution au bain-marie on obtient un précipité gélatineux, insoluble dans tous les dissolvants dans le cas de la silice.

B. — Dosage des cendres solubles dans les dissolvants. — Leur poids s'obtient par différence entre les cendres totales et les cendres insolubles.

Essais sur les cendres délayées dans l'eau. — La solution des cendres solubles par barbotage d'un courant d'hydrogène sulfuré donne en quelques minutes un précipité floconneux rouge orangé soluble dans l'acide chlorhydrique concentré dans le cas de l'antimoine.

La solution, après élimination du trisulfure d'antimoine par filtration et de l'hydrogène sulfuré par ébullition, donne avec le chlorure d'ammonium et le phosphate de sodium, un précipité cristallin blanc, dans le cas de magnésium.

Traitement acétonique.

Les matières saponifiables, insaponifiables, le soufre libre, les accélérateurs et les antioxygènes susceptibles de se trouver dans le caoutchouc, sont enlevés par extraction à l'acétone.

Ce liquide extractif a été choisi parce que le caoutchouc y est insoluble.

La méthode dite « Standard » de la Société Chimique Américaine (1) fixe le maximum du résidu sec à 5 p. 100 (soufre déduit).

MODE OPÉRATOIRE. — 5 g. de caoutchouc finement divisé, pesés avec précision, sont épuisés avec 150 cmc. d'acétone dans un appareil à déplacement (Soxhlet) pendant 12 heures [46]. On obtient dans le ballon du Soxhlet un liquide de couleur foncé. Ce liquide extractif est évaporé dans une capsule tarée.

a) Dosage du soufre libre. — Dans les dosages de soufre effectués au cours de nos recherches, nous avons employé la méthode d'oxydation par l'acide perchlorique et l'acide azotique.

Les autres méthodes : soit par l'acide azotique, le carbonate de sodium et l'azotate de potassium, soit par l'acide azotique et le permanganate de potassium, demandent beaucoup plus de temps, de plus grandes proportions d'acides et donnent des résultats moins précis.

MODE OPÉRATOIRE [31]. — 0 g. 05 de résidu acétonique sec correspondant à une quantité connue de caoutchouc sont pe-

(1) *Industrial and Engineering Chemistry*, avril 1924, p. 397.

sés avec précision dans une capsule tarée et traités dans un ballon d'attaque kjeldahl, surmonté d'un petit entonnoir, avec 10 cmc. d'acide azotique pur et 20 cmc. d'acide perchlorique pur. On chauffe doucement jusqu'à disparition des vapeurs (environ une demi-heure) ; quand le liquide du ballon d'attaque est concentré à environ 10 cmc. on le transvase dans un verre à filtrations chaudes ; après dilution avec de l'eau distillée on traite à chaud avec une solution de chlorure de baryum. Le précipité est recueilli sur un filtre sans cendres et lavé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation avec le nitrate d'argent ; on sèche à l'étuve à 100°, puis on calcine dans une capsule de porcelaine tarée jusqu'à poids constant : si p représente le sulfate de baryum obtenu à l'analyse et C le poids du caoutchouc correspondant à la prise d'essai de résidu acétonique, on aura :

$$S \text{ libre } \% = 13,7 \times \frac{p}{C}$$

Ex. : Pour C = 10 g. et p (SO⁴Ba trouvé) = 0,035, on a
S libre = 0,47 %.

b) Dosage des matières saponifiables. — Dans le résidu acétonique, il se trouve aussi parfois diverses matières, telles que cires, résines et huiles minérales, que l'on arrive à séparer en saponifiables et insaponifiables.

Par ce procédé, nous pouvons mettre avec facilité en évidence les principales matières naturelles (résines) ou d'addition (huiles minérales, les paraffines, etc.).

MODE OPÉRATOIRE. — Le résidu acétonique est pesé dans une capsule tarée et traité dans un ballon Erlenmayer avec 50 cmc. de solution de potasse alcoolique à 6 p. 100. On chauffe pendant 2 heures. Le ballon surmonté d'un réfrigérant est chauffé au bain-marie en agitant souvent jusqu'à ce que le liquide devienne homogène. Comme ce mélange renferme des matières insaponifiables on n'obtient pas un liquide clair parce que, sous l'action de la potasse alcoolique, les substances insaponifiables, généralement insolubles dans ces conditions, se sépa-

rent. Quand la saponification est terminée on peut utiliser le savon pour la recherche des substances saponifiables. On sépare les produits insaponifiables dans une ampoule à décantation munie d'un robinet. Les matières saponifiables sont traitées dans une ampoule avec de l'eau puis en parties égales avec de l'éther sulfurique et de l'éther de pétrole. On agite une première fois pendant une demi-heure, puis on laisse reposer 12 heures. Le liquide est ensuite décanté et dans l'eau se trouvent toutes les matières saponifiables.

On ajoute à cette solution un excès d'acide sulfurique dilué, on agite bien, puis on laisse reposer au bain-marie jusqu'à ce que les acides gras se soient réunis à la surface du liquide. Par siphonage on enlève l'eau qui se trouve sous les acides gras et on la remplace par de l'eau chaude. On recommence quatre fois cette opération. Le résidu d'épuisement renferme les matières grasses et les résines.

Par différence avec les matières insaponifiables on obtient les matières saponifiables.

c) Recherche des résines dans les substances saponifiables [46]. — On épuise à l'alcool chaud une prise d'essais de matières saponifiables. La solution obtenue est filtrée, puis évaporée sur le bain-marie. On en dissout une petite quantité dans l'anhydride acétique (2-3 cmc.), puis on traite par une goutte d'acide sulfurique au demi. On observe une coloration rouge violacé qui passe bientôt au jaune brun lorsque la réaction est positive.

d) Dosage des matières insaponifiables [6]. — Les matières insaponifiables sont dissoutes dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther éthylique. Après la séparation des matières saponifiables on évapore le liquide éthéré dans une caspule tarée.

e) Recherche de l'huile minérale. — Une prise d'essai de matières insaponifiables est traitée avec 10 cmc. d'aniline. Si la prise d'essai ne se dissout pas on conclut à la présence d'huile minérale.

f) Recherche du cholestérol[46]. — On fait bouillir avec de l'alcool une prise d'essai des matières insaponifiables. On filtre et on évapore. Le résidu est dissout dans 2-3 cmc. de chloroforme ; on y ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré et on agite ; le liquide chlorotannique se colore en rouge cerise puis en rouge violacé et se maintient ainsi plusieurs jours, si la réaction est positive, tandis que l'acide sulfurique se colore en rouge brun.

Traitement pyridinique.

L'emploi de la pyridine pendant un temps court dans l'analyse du caoutchouc est basé sur la propriété de ce liquide de dissoudre les matières bitumeuses, les goudrons et la poix. Par contre, si le temps d'épuisement est prolongé, une quantité notable du caoutchouc peut se dissoudre dans ce liquide.

Cette opération s'effectue sur le résidu de l'extraction par l'acétone.

Si on employait directement le traitement pyridinique sur le caoutchouc, on dissoudrait tous les produits qui sont solubles dans l'acétone.

MODE OPÉRATOIRE. — 2 g. de caoutchouc ayant subi le traitement acétonique, séchés et pesés avec précision, sont épuisés dans un appareil Soxhlet par de la pyridine sur un bain d'huile pendant 2 heures. On obtient un liquide de couleur noire. Ce liquide est évaporé, séché dans une capsule, taré et pesé.

a) Recherche du bitume. — Une prise d'essai de résidu pyridinique est dissoute dans 15 cmc. d'éther de pétrole.

On filtre et dans le filtrat on ajoute 7,5 cmc. d'alcool à 96°. Après quelques minutes, il se dépose un précipité noirâtre soluble dans le benzène lorsque la recherche est positive.

b) Recherche du goudron. — Une prise d'essai du résidu pyridinique est traitée avec 15 à 20 cmc. d'acide ni-

trique $D = 1,45$ dans une capsale de porcelaine. Puis on évapore au bain-marie. On traite ensuite avec de l'acide sulfurique concentré ou évaporé, puis on dilue avec de l'eau distillée. Cette solution est traitée avec quelques gouttes d'une solution diluée de chlorure ferrique, qui donne dans le cas du goudron une coloration violette.

Traitement par la potasse alcoolique.

Les huiles sulfurées ou chlorosulfurées formant les constituants essentiels des factices, qui sont souvent ajoutés dans les objets en caoutchouc manufacturé, ne sont pas extraites au cours des traitements antérieurs (acétonique et pyridinique).

Seul un traitement par une solution de potasse alcoolique demi-normale à l'ébullition dans un temps court, peut dissoudre les factices.

Le maximum admis par la méthode dite « Standard » précitée est de 10 p. 100.

MODE OPÉRATOIRE [46]. — Le caoutchouc ayant subi le traitement acétonique et le traitement pyridinique, lavé avec l'acétone et séché, pesé avec précision, est mis à bouillir pendant 5 heures avec 25 cmc. de potasse alcoolique demi-normale dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On décante le liquide alcalin et on répète sur le résidu le traitement avec 25 autres cmc. de potasse alcoolique. On dilue un peu avec de l'eau, on filtre sur un filtre taré et on lave le résidu insoluble avec de l'eau bouillante sur le filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage passent neutres.

Enfin on sèche le résidu sur le filtre à 100° - 105° et on pèse. La perte de poids correspond aux factices.

Traitement nitro-benzénique.

Par la vulcanisation, la gomme du caoutchouc manufacturé est combinée avec du soufre et éventuellement avec du chlore (procédé à froid).

Pour son dosage, direct ou par différence, de nombreuses méthodes ont été établies.

A. — Parmi les méthodes directes, nous pouvons citer :

1° Méthode pondérale d'HARRIES, qui consiste à doser la gomme sous forme de nitrosite ⁽¹⁾.

2° Méthode pondérale de PONTIO, qui emploie du cumène comme dissolvant ; la gomme est précipitée ensuite par l'acétone à chaud ; on sèche en présence de gaz carbonique à 105°.

3° Méthode colorimétrique de TORREY basée sur la réaction de l'acide nitrique sur le caoutchouc qui donne un produit soluble dans la soude avec coloration rouge.

B. — Actuellement, on emploie uniquement des méthodes où la gomme est dosée par différence.

Parmi les plus fréquemment employées, citons :

1° Méthode de WÉBER, qui consiste à traiter le caoutchouc à chaud à 170-180° par du nitro-benzène additionné de chloroforme.

2° Méthode de BEDIN [4], qui utilise comme dissolvant l'huile de paraffine à chaud, le traitement dure 8 heures.

A la suite de plusieurs essais sur du latex avant et après vulcanisation, en l'absence et en présence de charges diverses et connues, nous avons donné la préférence à la méthode de WÉBER qui joint une précision suffisante à une rapidité d'exécution compatible avec les examens en série.

MODE OPÉRATOIRE [46]. — Un gramme de caoutchouc ayant été traité successivement par l'acétone, la pyridine et la potasse alcoolique, est soumis à l'action de 60 cmc. de nitro-benzène additionné de 10 cmc. de chloroforme dans un Erlenmayer surmonté d'un réfrigérant ascendant. On fait bouillir sur un bain d'huile pendant une heure en agitant de 10 en 10 minutes. On dilue avec 10 à 15 cmc. d'éther de pétrole puis on laisse en repos 24 heures pour bien laisser déposer les substances. On filtre alors sur un filtre taré, ou mieux par aspira-

(1) 1 g. de caoutchouc correspond à 2,125 g. de nitrosite.

tion sur un creuset de Gooch au fond duquel est appliqué un double disque en papier filtre ; on lave sur le filtre le résidu insoluble avec le même dissolvant que celui employé pour la dilution ; on sèche à 100°-105° et on pèse. La différence entre le poids avant et après le traitement par les solvants donne les substances dissoutes : gomme pure, soufre et chlore combiné.

Nota. — Il reste sur le filtre des charges minérales qu'il est intéressant de rapprocher du taux des cendres.

Dosage du soufre combiné.

MODE OPÉRATOIRE. — 1 g. du caoutchouc sec qui a été épuisé par l'acétone, pesé avec précision, est traité dans un ballon d'attaque de Kjeldahl surmonté d'un petit entonnoir par 10 cmc. d'acide azotique pur et 20 cmc. d'acide perchlorique pur ; on chauffe doucement jusqu'à disparition des vapeurs (environ demi-heure). Puis on transvase dans un verre à filtrations chaudes, on dilue avec de l'eau distillée et on traite à chaud par une solution de chlorure de baryum au dixième. Le précipité est recueilli sur un filtre sans cendres et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus avec le nitrate d'argent. On sèche à l'étuve et on calcine dans une capsule de porcelaine tarée jusqu'à poids constant (1).

Ex. : Pour $C = 1$ g. et $p(SO_4Ba \text{ trouvé}) = 0,298$, on a $S \text{ combiné} = 4,08$ p. 100.

Dosage du chlore.

La vulcanisation du caoutchouc se faisant dans certains cas avec du chlorure de soufre à froid, nous avons été amené à rechercher le chlore et à le doser.

Pour ce dosage, nous avons employé la méthode de LAUDAT qu'on utilise en biologie [17].

MODE OPÉRATOIRE. — 1 g. de caoutchouc pesé avec précision est traité dans un ballon Kjeldhal avec une solution N/10

(1) Voir soufre libre page 81.

de nitrate d'argent, 10 cmc. d'une solution saturée de permanganate de potassium et 10 cmc. d'acide azotique pur. On chauffe jusqu'à obtention d'un liquide clair dans lequel se dépose le précipité de chlorure d'argent. On prolonge de quelques minutes l'ébullition pour obtenir la libération complète du chlore. On refroidit et on titre l'excès d'argent qui n'est pas entré en combinaison par une solution N/10 de sulfocyanure de K en présence d'alun ferrique (Méthode de Charpentier); soit n cmc. la quantité nécessaire au titrage, on aura chlore % (en Cl) = $0,17 \times n$.

Ex. : pour $n = 2$ c. 2, on aura Cl % = 0,40.

Dosage de la gomme pure.

Le dosage de la gomme pure est obtenu par différence. En retranchant de la gomme combinée le soufre combiné et le chlore, nous obtenons la gomme pure.

COMPOSITION CENTÉSIMALE DE LA FEUILLE ANGLAISE (Analyse effectuée sur un sac respiratoire)

Humidité		0,50
Cendres (1).	{ a) Solubles dans les acides : Magnésium (en MgO).. 0,20 b) Insolubles : Silice (en SiO²). 0,90 Divers 1	2,10

I. — *Traitement acétonique :*

Soufre libre	0,20
Résine (saponifiable)	2,40
Insaponifiable	0,80

II. — *Traitement pyridinique :*

Bitume	1,40
------------------	------

(1) L'objet manufacturé avait été talqué, après avoir subi le traitement d'entretien par l'huile de paraffine que l'on retrouve dans l'insaponifiable.

III. — *Traitement potasso-alcoolique :*

Factices »

IV. — *Traitement nitro-benzénique :*

Soufre combiné	1,30
Chlore ⁽¹⁾	0,40
Gomme pure (par différence)	90,90
	100,00

COMPOSITION CENTÉSIMALE DU TUBE CAOUTCHOUC GARROT

Humidité	0,39
Cendres	
$\left. \begin{array}{l} a) \text{ Solubles (Sb, Mg)} \\ b) \text{ Insolubles (SiO}_2\text{)} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,02 \\ 4,48 \end{array} \right\}$

I. — *Traitement acétonique :*

Soufre libre	0,47
Résine (saponifiable)	1,62
Insaponifiable	1,30

II. — *Traitement pyridinique :*

Bitume	8,50
------------------	------

III. — *Traitement potasso-alcoolique :*

Factices »

IV. — *Traitement nitro-benzénique :*

Soufre combiné	4,08
Gomme pure (par différence)	75,14
	100,00

COMPOSITION CENTÉSIMALE DU CAOUTCHOUC BLANC

(Plaque souple de revêtement à base d'oxyde de zinc)

Humidité	0,17
Cendres (ZnO)	15 »

(1) Le chlore indique une vulcanisation à froid (procédé Parkes).

I. — *Traitement acétonique 2,04 % :*

Soufre libre	0,40
Saponifiable : Matière grasse	1,70
Insaponifiable	0,94

II. — *Traitement pyridinique :*

Goudron	1,50
-------------------	------

III. — *Traitement potasso-alcoolique :*

Factices	3,32
--------------------	------

IV. — *Traitement nitro-benzénique 76,97 % :*

Soufre combiné	1,24
Gomme pure (par différence)	75,73
	100,00

QUATRIEME PARTIE

ALTÉRATION ET CONSERVATION

CHAPITRE PREMIER

VIEILLISSEMENT

Malgré les précautions prises pour l'emmagasinage des stocks d'objets en caoutchouc vulcanisé, on constate fréquemment que ces produits s'altèrent plus ou moins vite et finissent parfois par perdre complètement leurs propriétés initiales ; ils deviennent durs, rigides, cassants et se brisent à la moindre traction. Le temps mis pour arriver à ce stade ultime d'altération est très variable, même pour un même lot ; certains objets sont altérés au bout de quelques mois, d'autres mettent plusieurs années pour arriver au même point.

Avant d'examiner les procédés de conservation des objets manufacturés, il est nécessaire d'examiner au préalable les causes qui contribuent à leur détérioration. D'après M. Graffe, si l'on appelle *vieillessement* le temps plus ou moins long pendant lequel un article manufacturé conserve ses propriétés initiales d'élasticité, de souplesse ou de ténacité qui le rendent apte à l'usage auquel il est destiné, on peut distinguer [25] :

1° le *vieillessement accéléré* pour lequel cette durée est abrégée sous l'influence des agents détériorants habituels :

chaleur, lumière, oxydation à l'air qu'il est normalement possible d'atténuer.

2° le vieillissement *prématuré* qui conduit à une mise hors d'usage rapide des objets sans causes extérieures anormales.

Le vieillissement est provoqué par des facteurs d'origine interne ou d'origine externe.

A. — Facteurs d'origine interne.

Comme principaux facteurs internes qui contribuent au vieillissement, on doit retenir :

- a) la qualité de la gomme, définie par son choix et son degré plus ou moins accentué de polymérisation ;
- b) le soin apporté au travail de mastication ;
- c) la nature, la qualité et les quantités d'ingrédients qui entrent dans la composition du mélange ;
- d) la nature des pigments actifs [42] ;
- e) la température et la durée de la vulcanisation ainsi que la nature de l'accélérateur qui exercent une influence sur les quantités de soufre combiné et de soufre libre.

On a remarqué en effet :

1° qu'une vulcanisation trop faible (sous-vulcanisation) entraîne un ramollissement dénommé « stickage » ;

2° qu'une vulcanisation trop forte (sur-vulcanisation) donne des phénomènes de durcissement avec apparition parfois de croûtes rigides et cassantes aboutissant à la rupture sous les influences mécaniques d'étirement, de flexion, de gonflement ou de traction. En outre, si la vulcanisation a été faite par les procédés PARKES ou ABBOT, le chlore a tendance à donner avec la gomme des composés insolubles qui provoquent aussi le durcissement.

B. — Facteurs d'origine externe.

Nous avons indiqué au sujet du vieillissement accéléré que trois principaux facteurs à caractère insidieux : l'oxy-

gène de l'air, la lumière et la chaleur (notamment la dessiccation) exercent une action défavorable à la bonne conservation.

Au point de vue mécanique, il importe de signaler en premier lieu que les plis ou les points de torsion représentent toujours des plages de moindre résistance par lesquelles les altérations commencent.

L'encerclage prolongé, la dilatation, l'allongement (cause permanente d'extension), le ficelage, l'entassement, le plissement (causes permanentes de compression) tendent à accélérer le vieillissement.

On doit y ajouter d'autres altérations d'ordre dynamique par effort répété au delà des limites normales d'élasticité ou de compression et d'ordre statique par excès contraire (repos trop prolongé), conduisant au craquelage, à la « repousse » du soufre non combiné, etc.

Enfin, sous l'influence de l'oxygène de l'air, suractivée par les radiations ultra-violettes, l'oxydation du soufre donne des composés sulfuriques à caractère acide (1), nuisibles à la souplesse du gel complexe « polyprène et soufre combiné ».

Examen de la résistance au vieillissement.

Divers auteurs (STEVENS, DE VRIES, GEER, SCHIDROWITZ, EUTON, DAY, GREIDER, MEKEE, DEPEW) se sont forcés d'apprécier la diminution des qualités mécaniques du caoutchouc en faisant agir sur une prise d'essai les facteurs externes de vieillissement.

En règle générale, chaque catégorie d'article en caoutchouc manufacturé doit être essayée dans les conditions d'utilisation. C'est ainsi que le service de santé de la ma-

(1) Pour les mettre en évidence traiter le caoutchouc suspect par une solution diluée de rouge de méthyle (de coloration initiale jaune), agiter à la température ordinaire, puis en élevant la température; observer le virage orangé ou rose, ainsi que le louche plus ou moins accentué que donne une solution de chlorure de baryum (P. BRUÈRE.)

rine soumet à des épreuves complémentaires le caoutchouc destiné à être utilisé à bord des navires.

Diverses recherches ont été entreprises sur le caoutchouc par le vieillissement artificiel, provoqué en le soumettant à la lumière, à la chaleur (étuve GEER), puis à l'oxygène comprimé (BOMBE DE BIERER et DAVIS). La lumière et la chaleur étant mises en jeu, en présence de l'air, le vieillissement occasionné par les trois procédés est un « oxydo-vieillissement » [37].

SAGAJLLO et PIKULSKI apprécient que la méthode de BIERER et DAVIS, qui consiste à chauffer le caoutchouc examiné dans une atmosphère d'oxygène sous pression de 22 atm. à une température de 60° C, donne des résultats comparables à ceux obtenus par le vieillissement en magasins.

GEER a établi une relation quantitative entre les deux sortes de vieillissement : 4 jours de chauffage à 65° correspondraient approximativement à un vieillissement normal de six mois. Les comparaisons montrent toutefois que les échantillons vieillis par chauffage ne présentent pas à un même degré tout au moins, le durcissement caractéristique du caoutchouc vieilli normalement.

Par ailleurs, l'analyse chimique sur ces échantillons, on observe en particulier l'augmentation de l'extrait acétonique.

CHAPITRE DEUXIÈME

CONSERVATION

Les données du problème relatives à la conservation du caoutchouc ont pour base les conditions que *doit remplir* l'objet manufacturé et celles où il convient de le *placer*.

Dans le premier cas, ainsi que le fait justement remarquer M. Marquis, on serait amené à étudier toute la fabrication du caoutchouc [32].

C'est ce que nous avons déjà mis en relief en montrant les progrès réalisés dans la fixation méthodique du soufre par l'emploi judicieux des accélérateurs.

Dans le second cas, on est conduit à apprécier les résultats fournis par l'emploi de certains procédés, dont l'empirisme a trouvé une application partielle dans la théorie des antioxygènes liée à la protection contre l'oxygène de l'air.

Pour l'étude de ce chapitre, particulièrement important par ses conséquences pratiques, nous avons examiné d'une part l'influence du milieu extérieur et des produits ajoutés en cours de fabrication et, d'autre part, les moyens de conservation et les procédés d'entretien et d'assouplissement, ce qui nous a conduit à adopter le plan suivant :

A. — 1° Milieux de conservation (solides, liquides, gazeux).

2° Produits d'addition (colorants, anti-oxygènes).

B. — 1° Moyens de conservation.

2° Procédés : d'entretien, d'assouplissement.

A. — Milieux de conservation.

Les milieux les plus généralement employés sont des poudres et des milieux liquides, auxquels pourraient se joindre utilement des milieux gazeux inactifs et même le vide.

Les *poudres* les plus utilisées ont été jusqu'ici : le talc, le kaolin, la craie, le graphite, la fleur de soufre, l'oxyde de zinc, la poudre de charbon végétal, le tanin, etc...

La considération dominante dans l'emploi des poudres conservatrices est leur aptitude à ne pas retirer au caoutchouc son humidité déjà très faible et indispensable à l'élasticité ; éviter en conséquence les poudres desséchantes qui sont incompatibles avec une bonne conservation.

Comme milieux *liquides*, le premier utilisé a été l'eau. Dès 1872 Clark a observé que l'eau douce, et même l'eau de mer, exerçaient une action conservatrice sur le caoutchouc. Cette observation se rattache à la précédente.

BOMBER en 1907 et FICKENDEY en 1911 ont confirmé ces constatations (1).

Le rôle de protection de l'eau est par suite double :

a) Elle empêche la dessiccation dont nous venons de signaler les inconvénients ;

b) Elle maintient la gomme isolée de l'air atmosphérique.

On peut rapporter à ces causes l'action protectrice de l'air humide. STEVENS, en 1920, a constaté que l'altération du caoutchouc était beaucoup moins rapide dans l'air humide que dans l'air sec.

Pour renforcer la protection donnée par l'eau, employée de préférence bouillie, et en vue d'éviter le développement des moisissures, on a expérimenté l'addition de certains corps à caractères antiseptiques : phénol à 10 %, thymol, la préférence donnée à ce dernier semble avoir pour motif

(1) En France, la Pharmacie Centrale de l'Armée, a remarqué que des drains en caoutchouc, pour chirurgie, conservés en tubes scellés, remplis d'eau distillée, stérilisés à l'autoclave à 134°, gardaient encore après plus de 10 ans, leurs qualités initiales.

la facilité avec laquelle on obtient à faible dose une solution saturée de ce produit (1).

Dans un travail d'ensemble relativement récent, M. MARQUIS signale les résultats obtenus comparativement avec l'eau utilisée seule ou additionnée de divers produits : glycérine 25 p. 100, soude 2 et 20 p. 100, ammoniacale à 20 p. 100, acide acétique à 10 p. 100, phénol à 10 p. 100, savon à 10 p. 100, hydroquinone, tanin, pyrogallol, etc...

D'autres milieux tels que l'huile d'olive, l'aniline, la paraffine fondue, ont été également étudiés pendant une période de 5 ans (de 1925 à 1930).

Pour apprécier la conservation, cet auteur a mesuré les variations des constantes mécaniques pour deux types d'éprouvettes :

a) Caoutchouc type *chambre à air rouge*, caractérisé par un grand *allongement* pour un faible effort et la rupture sous une *faible charge* ;

b) Caoutchouc type *enveloppe* caractérisé par un *faible allongement* et la rupture sous une *forte charge*.

Les résultats obtenus aboutirent aux conclusions suivantes :

a) Les milieux *aqueux* sont ceux qui paraissent donner les meilleurs résultats. Ils se montrent particulièrement favorables au maintien de l'élasticité, tandis que leur influence paraît faible et même nulle en ce qui concerne la charge à la rupture.

b) Cette perte de résistance s'est montrée à l'air proportionnelle à la teneur en gomme, et, fait intéressant, c'est le caoutchouc le moins riche en gomme qui présente le plus d'aptitude à la protection par la paraffine.

Nous reviendrons sur ce point à l'occasion du procédé d'assouplissement par l'huile de paraffine de M. P. BRUÈRE, qui a signalé la nécessité d'une action préalable à froid

(1) L'emploi de cette méthode qui avait été rendu réglementaire dans le Service de Santé par Circulaire Ministérielle du 19 avril 1933 a été suspendu à la date du 4 septembre 1933 à la suite d'observations auxquelles a donné lieu son application.

susceptible de provoquer le ramollissement de la masse calandree et durcie (complexe polyprène-soufre associé aux diverses charges).

La protection par les huiles de lin, de colza, de ricin, etc., et vraisemblablement aussi la protection par la glycérine (à caractère hygrométrique complémentaire) rentrent, à notre avis, dans le cadre des essais de l'huile d'olive dont l'auteur ne signale pas les résultats, sans doute en raison de leur action uniquement lubrifiante.

Au contraire, le choix d'une huile minérale, sous réserve de ne pas exercer d'action dispersive, nous paraît rester la solution susceptible de donner le maximum de résultats.

D'après M. P. BRUÈRE, qui a longuement étudié cette question, voici les raisons qui l'ont conduit à ce choix d'un produit protecteur :

« Le caoutchouc, à l'état de gomme purifié, étant constitué par des agrégats d'un hydrocarbure, le *polyprène*, dont l'industrialisation avait été rendue possible grâce à la vulcanisation, par formation d'agrégats de *polyprène-soufre*, il était rationnel de chercher à exercer sur le caoutchouc manufacturé une action isolante et ultérieurement imbibitrice (en cas de durcissement) par l'emploi d'hydrocarbures. Dans ce choix il importe d'éviter les hydrocarbures à tendance dispersive, nuisibles à l'élasticité.

A ce sujet, il y a danger à mettre le caoutchouc en contact avec des produits en C⁵ ou C⁶ (type éther de pétrole) et même en C⁹ et C¹⁵ (type pétrole lampant), qui ramollissent et gonflent la gomme en la rendant friable. (Voir tests d'essai, IV^e partie, chapitre troisième).

D'autre part, il est peu pratique de faire appel aux bains de paraffine, recommandés autrefois par BOUCHONNET, en raison de l'égouttage à l'étuve qu'exige ce procédé, et de la partie de souplesse par abaissement notable de la température ».

M. BRUÈRE a été conduit à expérimenter l'action protectrice des huiles lourdes de pétrole raffinées pour usages

thérapeutiques (huiles dites de paraffine ou de vaseline liquides) non dépolymérisées (essai de HARDY positif c'est-à-dire sans étalement) et à préconiser [9] :

a) Un traitement à *froid* pour l'entretien du matériel en bon état de conservation ;

b) Et un traitement à *chaud* (par application ou immersion suivant les possibilités) entre 110° et 115° pour assouplir les objets en voie de durcissement.

Les conditions d'utilisation maxima de ces deux méthodes ont fait l'objet de recherches complémentaires sur le caoutchouc : brut, sous-vulcanisé, et survulcanisé, exposées à la fin de ce travail.

En ce qui concerne les milieux gazeux, la condition essentielle de leur efficacité est d'éviter l'action de l'oxygène dont le mécanisme d'activité est encore peu précis.

D'après LANGLEY les radiations violettes du spectre solaire ne seraient nuisibles qu'en présence d'oxygène [16].

Ce qui est acquis depuis longtemps :

1° C'est la fixation de ce gaz par le caoutchouc. WEBER a même basé sur ce phénomène une méthode dont le pourcentage donne le degré d'altération de l'objet examiné.

2° L'arrêt de cette altération dès que l'oxygène est complètement éliminé.

Des essais de conservation ont donné parfois des résultats satisfaisants par l'emploi du gaz carbonique, de l'azote, de l'hydrogène et a fortiori du vide ; mais, soit que ces procédés présentent des difficultés pratiques de mise en application ou se soient parfois montrés insuffisants au point de vue sécurité (vraisemblablement par la difficulté d'éliminer complètement l'oxygène du milieu et d'en effectuer le contrôle), leur emploi ne s'est pas généralisé.

Notons que dans un travail d'ensemble sur l'altération du caoutchouc brut et vulcanisé, un technicien du caoutchouc, M. J. BONGRAND [7] signale les travaux d'un chimiste japonais, qui semblent établir que même dans le vide et en présence d'un gaz inerte, la lumière exerce une action dépolymérisatrice.

A - 2. - Produits entrant dans la composition du caoutchouc et jouant, secondairement, un rôle conservateur

Nous citerons ici les colorants et les antioxygènes.

Parmi les colorants, ce sont surtout des dérivés de l'aniline qui ont donné de bons résultats. Cependant un brevet de la North British Company utilise le Soudan III ⁽¹⁾ pour les enveloppes de ballon, qui sont particulièrement exposées aux radiations solaires. La résistance initiale se conserve ainsi plusieurs semaines.

Quelques colorants minéraux possèdent aussi une action conservatrice (litharge, minium, oxyde ferrique, chromates basiques, sulfure d'antimoine, etc...). La protection la plus efficace est fournie par le sulfure d'antimoine ⁽²⁾.

Les antioxygènes qui ont fait l'objet d'un chapitre précédent, jouent, dans la conservation du caoutchouc, un rôle primordial. Ils sont incorporés au caoutchouc soit par broyage et malaxage dans la masse, soit, après vulcanisation, par dissolution dans les bains.

Nous ne nous occuperons ici que du second procédé.

On a employé avec beaucoup de succès des corps qui possèdent une ou plusieurs fonctions phénoliques : pyrocatéchine, pyrogallol, gaïacol, naphthol, etc...

D'après CHERBULIEZ, un caoutchouc vulcanisé, traité par le tanin, ou l'hydroquinone, reste parfaitement souple pendant 10 ans, les témoins devenant cassants en moins de 2 ans. Ultérieurement on essaya l'action conservatrice des corps suivants :

Acétaldéhyde ⁽³⁾, orthotoluidine, hexaméthylène-tétramine, heptaldéhyde-aniline-phényl-hydrazine, paranitrosodiméthyl-aniline, diphénylnitrosoamine, etc... [16].

(1) Amidoazobenzène diazoté sur β naphthol.

(2) ANDERSON et AMES, *Journal of the Soc. Chem. Ind.* 42-136 (1923).

(3) Des résultats intéressants et inédits ont été obtenus par le Pharmacien-Colonel BRUÈRE à l'aide de méaldéhyde en poudre cristalline (matière première de la fabrication du « Méta » ou charbon blanc).

B. — Moyens de conservation.

Il est bien évident que l'addition de produits protecteurs serait insuffisante sans certaines précautions nécessaires pour maintenir les objets manufacturés en bonne condition.

Les points principaux à observer pour un bon entretien ont été nettement définis par M. le Pharmacien Colonel P. BRUÈRE qui recommande :

1° La séparation, en magasin, du caoutchouc (tubes, têtes, etc...) et des pièces d'appareillage. En conséquence, les embouchoirs d'ébonite des ballons d'oxygène, les tubes de verre des compte-gouttes, etc..., ne doivent pas être réunis avant le caoutchouc lorsqu'ils forment approvisionnement.

2° La prohibition de tout ficelage pour lier les tubes, assurer leur suspension etc...

3° La construction de caissettes avec compartiments de faible hauteur, ou de meubles avec tiroirs plats pour recevoir le matériel en longueur et sans surcharge.

4° Les visites et manipulations périodiques au cours desquelles on pratiquera l'effacement des plis, par changement de position, en évitant toute action mécanique sur le matériel qui aurait perdu sa souplesse [11].

B - 2. - Procédés d'entretien (P. Bruère)

1° Tous les trois mois, enduire d'huile de paraffine la face extérieure des objets en caoutchouc, à l'aide d'un peu de coton ou d'un pinceau plat.

2° Après 10 à 15 minutes de contact, essuyer avec soin.

3° Talquer, puis étaler de préférence à plat dans des caisses, avec un excès de talc.

4° Conserver à l'abri de la lumière [11].

Un autre agent physique, nuisible, à éviter, est la chaleur. Son action devient très notable dès qu'on atteint 40°. La température de 0° et même de — 10° est recommandable. On a signalé [16] une grande stabilité de certaines

feuilles anglaises maintenues à très basse température pendant plusieurs mois. Le durcissement provoqué par le froid cessant dès qu'on revient à la température ordinaire, il faut éviter toute manipulation brutale des objets avant que l'élévation de température leur ait rendu leur souplesse.

Poursuivant ses expériences, M. P. BRUÈRE a montré dans le cas notamment d'objets en caoutchouc avec charges (bandes pour hémostases avec oxyde de zinc) qu'il pouvait y avoir intérêt à poursuivre les applications d'huile de paraffine tant que les surfaces se dessèchent par absorption du lubrifiant : ce traitement doit être complété par un massage pour égaliser la masse. L'absorption d'huile de paraffine à froid est très faible en général. Le tube de caoutchouc pour Garrot que nous avons traité à froid par l'huile de paraffine a absorbé en plusieurs fois 4 p. 100 d'huile.

Assouplissement des objets en voie de durcissement.

Pour assouplir les objets en voie de durcissement, M. P. BRUÈRE préconise le traitement suivant :

1° Porter de l'huile de paraffine à une température voisine de 115°.

2° A l'aide d'un pinceau plat (ou par courte immersion suivant la nature des objets), appliquer l'huile sur les parties à assouplir en tenant compte des observations suivantes :

a) Favoriser l'action imbibitrice, qui tend à se poursuivre plusieurs heures après le traitement, par un massage judicieux, en évitant toutefois de toucher les régions craquelées ;

b) Obturer au préalable l'extrémité des tubes, sans produire de dilatation, avec des bouchons de liège ou des fragments d'agitateurs en verre, aplatis à une extrémité et rodés à l'autre bout ;

c) Dans les cas d'appareillage, éviter de traiter les régions durcies en contact avec la porcelaine, le verre, le métal et plus particulièrement le cuivre, dont les sels (le vert-de-gris notamment) conduisent au stickage.

3° Terminer l'opération par un talquage accompagné, s'il y a lieu, et suivant la nature du matériel, d'opérations de massage ou de gonflement, destinées à effacer les plis (1). Cette méthode ne s'adresse pas aux objets stickés, que le ramollissement soit dû à une sous-vulcanisation ou à des stérilisations répétées (cas des gants de chirurgie). Les résultats les meilleurs ont été observés avec les objets en feuille anglaise au cours du vieillissement en magasin (sacs à oxygène, poires et ballons de soufflerie, tubes de FAUCHER, etc...).

Dans le traitement des objets en feuille laminée, il est souvent nécessaire de faire précéder les applications à chaud d'une imbibition à froid destinée à provoquer en premier lieu le ramollissement des charges. Dans les deux cas un essuyage à l'aide d'un chiffon de toile usagée est nécessaire avant de procéder au talquage. La méthode d'assouplissement à chaud ne doit revêtir en principe qu'un caractère exceptionnel, contrairement à la méthode d'entretien à froid, qui doit être renouvelée à chaque visite périodique [11].

Après avoir passé en revue les principaux procédés, il reste qu'on ne saurait donner une méthode absolue de conservation, étant donné la forme, le montage et l'utilisation des objets.

Des soupapes de masque montées, par exemple, des semelles de chaussures, ne pourront évidemment pas être entretenues par trempage.

Dans ces conditions, les méthodes par application d'enduits présentent un intérêt essentiel.

(1) L'auteur a utilisé avec succès le gonflement progressif sous la cloche à vide des objets formant sac, par obturation des ouvertures.

CHAPITRE TROISIÈME

RECHERCHES COMPLÉMENTAIRES SUR LE MODE D'ACTION DE L'HUILE DE PARAFFINE

L'intérêt qui s'attache à l'entretien et à la remise en état des objets en caoutchouc par le traitement méthodique à l'huile de paraffine nous a conduit, avec l'auteur de ce procédé, à préciser certains points qui méritent d'être mis en relief pour l'application judicieuse de la méthode et comme « test » rapide de contrôle du degré de vulcanisation.

A cet effet nous avons mis en contact avec de l'huile de paraffine préalablement contrôlée par l'essai de HARDY [9] des éprouvettes de poids et de volumes connus suivant 3 catégories :

A. — *Caoutchouc brut* (para, crêpe, latex desséché à l'air) ;

B. — *Caoutchouc après vulcanisation faible et exagérée* (matière première provenant de la catégorie précédente) ;

C. — *Caoutchouc manufacturé* de provenance industrielle (soupape d'inspiration pour masque, tube de garrot, bout aspirateur pour compte-goutte, etc...).

Ces essais ont été effectués à la température du laboratoire (entre 15° et 25°) avec durée de contact de 3, 6 et 12 heures. Les résultats comparatifs suivants ont été obtenus.

La première colonne exprime le poids *initial* de la prise d'essai et les colonnes suivantes les poids après 3, 6 et 12 heures d'immersion avec le calcul du pourcentage de l'huile absorbée.

TABLEAU I.

		<i>Caoutchouc brut.</i>						<i>Caoutchouc sous-vulcanisé</i>							
		POIDS EN GR.			HUILE ABSORBÉE %			POIDS EN GR.			HUILE ABSORBÉE %				
		Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.
1. Crêpe	Jaune clair	1	1,96	2,02	2,45	96	102	145	2	2,49	2,72	3,15	24,5	36	57 5
		1,5	1,90	2	2,5	26,6	33	66	2,2	2,64	2,80	3,40	20	27	54,5
	Fumé.....														
Para....	En pains	1,4	1,70	2	2,35	21,5	42,8	67,8	1,50	1,78	2	2,3	18,6	33	40
		1,3	1,90	2,10	2,49	46,1	61,5	91,5	1,60	1,84	2,10	2,40	15	31,2	50
	Feuilles														
3. Latex desséché		1,6	1,88	2,14	2,60	17,5	33,7	62,5	1,9	2,05	2,19	2,66	7,9	18,1	40
		<i>Vulcanisation normale</i>						<i>Caoutchouc sur-vulcanisé.</i>							
		POIDS EN GR.			HUILE ABSORBÉE %			POIDS EN GR.			HUILE ABSORBÉE %				
		Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.
1. Crêpe	Jaune clair	1,70	1,74	1,79	1,84	2,3	5,3	8,2	2	2,006	2,02	2,02	0,3	1	1
		1,80	1,82	1,85	1,91	1,3	3,1	6,7	2	2,01	2,04	2,05	0,5	2	2,5
	Fumé.....														
2. Para ..	En pains	1,20	1,24	1,25	1,27	3,3	4,1	6	2,20	2,21	2,24	2,25	0,6	1,8	2,5
		1,50	1,53	1,59	1,62	2,3	6	8	2	2,02	2,03	2,03	1	1,5	1,5
	Feuilles														
3. Latex desséché		1,40	1,44	1,47	1,50	2	5	7	2	2,01	2,02	2,03	0,5	1	1,5

TABLEAU II.

	POIDS EN CENTIGR.				HUILE ABSORBÉE %			VOLUME EN MM ³				VOLUME ACCRU %		
	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.	i	3 h.	6 h.	12 h.	3 h.	6 h.	12 h.
1. Soupape N° 1		35	40	50	16	33	66	349,7	446	599	712	27,5	71,2	103,6
2. Bout pour compte-gouttes.....	150	140	150	170	7	13,5	23	1413	2081	2112	2559	47,2	49,4	81,1
3. Tube caoutchouc rouge (feuille anglaise).....	470	540	600	770	14,1	18	28	5652	7868	8594	10170	39,1	58,4	80
4. Tube garrot (masse laminée)	830	840	850	870	1,20	2,50	4,30	19754	10370	10414	11206	6,3	6,7	14,9

Variations linéaires

	GRAND DIAMÈTRE			PETIT DIAMÈTRE (m/m)			ÉPAISSEUR (m/m)			LONGUEUR (m/m)		
	i	3	6	12	i	3	6	12	i	3	6	12
1.	30	31	33	36	3	3,1	3,1	3,1	—	—	—	—
2.	10	11,1	11,2	11,6	8	8,4	8,4	8,5	50	51	52	54
3.	11	12	12,5	13	7	7	7	7	100	106	108	108
4.	15	15,2	15,2	15,4	10	10	10	10	100	101	103	105

Il ressort de ces expériences :

1° Que le *caoutchouc brut* de toutes provenances absorbe facilement l'huile de paraffine dès la température ordinaire. L'augmentation de l'élasticité manifestée dès le début est trompeuse puisqu'il se produit parallèlement une diminution progressive de la résistance avec tendance dispersive ; celle-ci s'accroît progressivement jusqu'au ramollissement analogue ou stickage.

2° Que dans le cas du *caoutchouc sous-vulcanisé* (soufre combiné nettement inférieur à 2 p. 100) un phénomène parallèle se produit mais avec moins d'intensité ; c'est ainsi qu'après 3 heures, l'huile absorbée tombe pour le crêpe de 96 à 24,5 p. 100.

3° Que dans le cas du *caoutchouc normalement vulcanisé* et du *caoutchouc survulcanisé*, le pourcentage d'huile de paraffine absorbée dans les mêmes conditions est faible. C'est ainsi que, après 3 heures d'immersion à la température ordinaire et toujours pour le crêpe, les résultats sont compris entre 1,5 et 3 p. 100 pour la vulcanisation normale et entre 0,3 et 0,9 p. 100 pour la survulcanisation.

Nous avons été conduits à rechercher dans quelles limites ce mode d'action de l'huile de paraffine, nettement différent avec les caoutchoucs *brut*, *sous-vulcanisé* et *sur-vulcanisé*, pourrait être utilisé pour effectuer un triage rapide des échantillons destinés à former approvisionnement. Nos expériences ont porté sur des objets en caoutchouc manufacturé : soupapes de masques, n^{os} 1 et 2, bouts aspirateurs pour compte-gouttes (vulcanisés par trempage au bain de chlorure de soufre), tubes de caoutchouc pour garrot de composition définie, etc. On a noté en outre variations linéaires et de volumes. Les résultats suivants ont été obtenus : la première colonne indique le poids initial de l'échantillon ; les colonnes suivantes, les temps exprimés en heures.

Après ce traitement nous avons cherché à extraire l'huile de paraffine à froid, par immersion de 3, 6 et 12 heures dans l'acétone.

TABLEAU III. (A)

Caoutchouc brut.

Caoutchouc sous-vulcanisé.

	POIDS EN GR.			HUILE EXTRAITE %			POIDS EN GR.			HUILE EXTRAITE %		
	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial ⁽¹⁾	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial ⁽¹⁾	3 h.	6 h.	12 h.
1. Crêpe { Jaune clair...	2,45	1,93	1,45	1,05	145	21,2	40	84	3,15	2,85	2,75	2,33
{ Fumé.....	2,50	2,10	1,80	1,52	66	16	33	54,4	3,40	3,06	2,90	2,71
2. Para { en pains.....	2,35	2,05	1,73	1,65	67,8	14,8	30,2	40,4	2,30	2,20	1,98	1,69
{ Feuilles.....	2,49	1,69	1,59	1,38	91,5	31,3	53,2	70	2,40	2,22	2,15	2
3. Latex desséché.....	2,60	2,34	2,12	1,54	62,5	10	20,5	50	2,66	2,58	2,49	2,26

Caoutchouc vulcanisé normale

Caoutchouc sur-vulcanisé.

	POIDS EN GR.			HUILE EXTRAITE %			POIDS EN GR.			HUILE EXTRAITE %		
	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial ⁽¹⁾	3 h.	6 h.	12 h.	Ini- tial ⁽¹⁾	3 h.	6 h.	12 h.
1. Crêpe { Jaune clair..	184,	1,80	1,71	1,60	8,2	2,1	5,5	7	2,02	2,02	2,01	2,01
{ Fumé.....	1,91	1,89	1,83	1,82	6,7	1	3,2	5	2,05	2,04	2,01	2
2. Para { En pains...	1,27	1,23	1,22	1,22	6	3,1	4	4	2,25	2,24	2,20	2,20
{ Feuilles....	1,62	1,59	1,57	1,51	8	2,4	4	6	2,03	2,02	2,01	2
3. Latex desséché.....	1,50	1,48	1,46	1,40	7	1,3	2,96	4	2,03	2,02	2,01	2,01

(1) Pourcentage d'huile de paraffine de la prise d'essai.

TABLEAU III. (B).

	POIDS EN CENTIGR.			HUILE EXTRAITE %			VOLUME EN MM ³			VOLUME RÉDUIT %		
	Ini- tial	3 h.	6 h.	12 h.	<i>i</i> (1)	3	6	12	<i>i</i>	3	6	12
1. Soupape N° 1.....	50	50	40	30	66	10	20	40	712	666	544	481
2. Bout pour compte-gouttes.	170	160	150	140	23	5,80	11,7	17,6	2559	2496	2363	2182
3. Tube garrot.....	870	860	850	840	4,30	1,10	2,20	3,40	11206	10880	10672	10148

Variations linéaires.

	GRAND DIAMÈTRE (m/m)			PETIT DIAMÈTRE (m/m)			ÉPAISSEUR (m/m)			LONGUEUR (m/m)		
	<i>i</i>	3	6	12	<i>i</i>	3	6	12	<i>i</i>	3	6	12
1.	36	35	34	32	3,10	3,10	3,10	3,10	0,70	0,60	0,60	—
2.	11,6	11,5	11,3	11,1	8,50	8,50	8,40	8,20	1,50	1,40	1,40	50
3.	15,4	15,3	15,3	15,1	10,1	10,1	10,1	10	2,70	2,60	2,50	101

(1) Pourcentage d'huile de paraffine de la prise d'essai.

TABLEAU IV. (A).

Traite- ment	POIDS (EN CENTIGR.)								DIAMÈTRE EXTÉRIEUR (EN M/M)							
	I		II		III		IV		I		II		III		IV	
	Initial	1 H	i	2 H	i	4 H	i	6 H	i	1 H	i	2 H	i	4 H	i	6 H
I	26	30	24	30	27	38	28	43	27	30	27	31	27	33	27	34
A.	30	33	28	32	27	32,5	26	32,5	27	28	27	28,5	27	29	27	30
Soupapes N° 2..																

ÉPAISSEUR (EN M/M)								VOLUME (EN M/M ³)								HUILE ABSORBÉE			
I		II		III		IV		I		II		III		IV		pour 100			
i	1 H	i	2 H	i	4 H	i	6 H	i	1 H	i	2 H	i	4 H	i	6 H	1 H	2 H	4 H	6 H
13	14	12	13,5	13	15,5	13	15,5	282	282	282	376	282	423	282	454	18	24,6	46	53,5
12	12	12	12	12	12	12	12	282	303	282	326	282	374	282	399	10	14	19,2	25

Nota. — Soupapes faiblement vulcanisées, de même diamètre initial, mais de poids compris entre 24 et 30 centigr. Les variations peu importantes du diamètre intérieur sont indiquées sur la planche p. 114.

TABLEAU V.
Huile de Paraffine

		EXTRAITE P. 100			RETENUE P. 100		
Durée (en heures) de l'extraction.....		3	6	12	3	6	12
Soupape N° 1 (sous-vulcanisé).....		10	20	40	6	13	26
Tube Garrot (vulc. normale).....		1,1	2	3,4	0,1	0,3	0,9
Crêpe ..	Brut.....	21,2	40	84	74,8	62	61
	Sous-vulcanisé	9,5	14	30	15	22	27,5
	Vulcanis. normale.....	2,1	5	7	0,2	0,8	1,2
	Sur-vulcanisé	0,3	1	1	»	»	<0,1

Les chiffres de ce tableau indiquent les pourcentages de l'huile de paraffine qui a été *extraite* (pesée effectuée après dessiccation à l'air) et de celle qui a été *retenue*.

Il ressort de ces essais que l'acétone exerce une action dissolvante extractive d'autant plus prononcée que le pourcentage d'huile de paraffine absorbée est plus élevé; d'autre part, l'action est faible sur le caoutchouc de vulcanisation normale et le caoutchouc survulcanisé.

Enfin une troisième série d'essais comparatifs ont été pratiqués de façon à apprécier l'action exercée par l'huile de paraffine suivant que l'on opère par *immersion* ou par *application externe* (à l'aide d'un pinceau, d'un morceau de tissu ou d'un tampon de coton).

Le tableau ci-après condense les résultats obtenus:

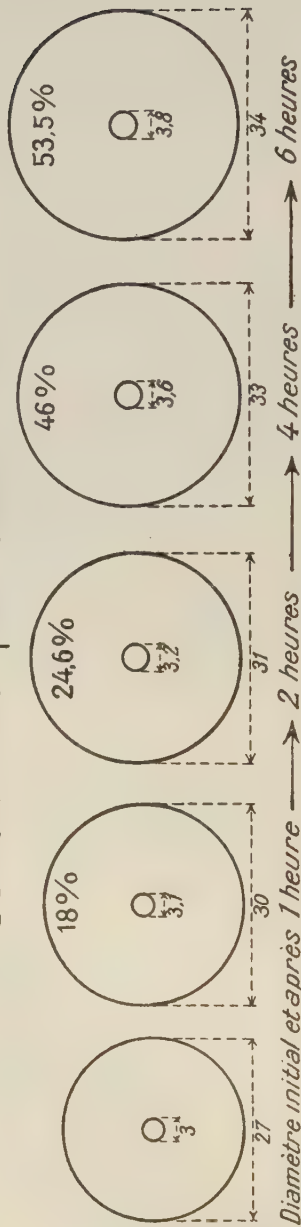
Ces essais confirment les précédents résultats concernant la fixation d'huile de paraffine, *importante* avec la matière première (caoutchouc brut), *modérée* dans le cas de vulcanisation normale et *faible* en présence de caoutchouc manufacturé survulcanisé.

Cette action fixatrice différente nous a permis de pouvoir l'utiliser comme *test de contrôle* rapide du matériel.

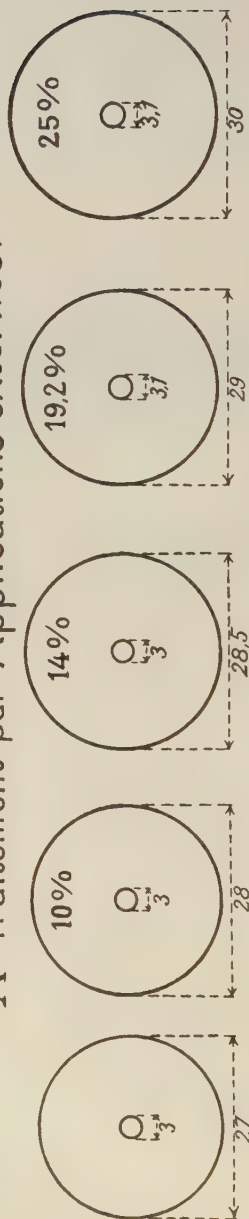
En effet, le tableau page 114 montre que dès la température ordinaire et dans des conditions identiques et progressives de traitement des objets en caoutchouc manu-

“TESTS” d’essais, à la température ordinaire, par l’huile de Paraffine du Caoutchouc manufacturé
(P. BRUÈRE et J. GRIGORIU)

I - Traitement par Immersion .



A Traitement par Applications externes .



Variations linéaires avec une souape très faiblement vulcanisée
avec indication du pourcentage de l’huile de paraffine absorbée (Voir tableau IV-A)

facturés, il est possible (par immersion ou par application en surface) de provoquer :

1° des augmentations de poids ;

2° des variations linéaires et de volumes.

Celles-ci, comme l'analyse nous l'a confirmé, sont capables de permettre de dépister les écarts de vulcanisation (par insuffisance ou excès de soufre combiné), susceptibles de compromettre la bonne conservation de lots de caoutchouc, dont les propriétés physiques et mécaniques sont satisfaisantes à premier examen.

N. B. — Cette méthode nous a paru préférable à celle dite « au benzène » généralement employée, qui consiste à mettre en contact l'objet en caoutchouc à examiner avec du benzène. Nous avons en effet remarqué que si ce solvant détermine rapidement le gonflement du caoutchouc (d'autant plus fortement qu'il est moins vulcanisé), l'évaporation à l'air permet aux prises d'essai de revenir rapidement à l'état initial, ce qui ne permet pas de conserver les test d'expérience comme dans le cas de la méthode précédente.

*
**

En résumé, ces résultats significatifs nous *monirent* d'une part et nous *expliquent* d'autre part :

1° que la fixation à froid de l'huile de paraffine sur le caoutchouc diminue rapidement à mesure que le degré de vulcanisation s'élève ;

2° que l'extraction par l'acétone de l'huile absorbée, permet de constater que la quantité retenue est, après 12 heures, voisine de 60 p. 100 pour le caoutchouc brut, tandis que dans le même temps elle s'abaisse au voisinage de 30 p. 100 pour le caoutchouc sous-vulcanisé pour tomber à 2 p. 100 à peine dans le cas de la vulcanisation normale et devenir nulle lorsque le caoutchouc est manifestement sur-vulcanisé.

Des indications significatives sont déjà observables au bout de 3 heures d'immersion. Ce phénomène paraît trou-

ver une explication dans une affinité, par valences secondaires, entre les deux hydrocarbures en présence : polyprène et huile de paraffine (normalement constituée dans l'état actuel du marché mondial par des carbures forméniques en C^nH^{2n+2} et parfois cyclo-forméniques).

La possibilité d'assouplir d'une façon durable par l'huile de paraffine portée à 115° (température de fusion du soufre) les objets durcis au cours du vieillissement, souvent par survulcanisation secondaire, comme l'a indiqué l'un de nous [9] trouve là une explication rationnelle, par une rupture partielle du gel « polyprène-soufre » qui faciliterait l'action plastifiante durable de l'huile de paraffine [13].

CONCLUSIONS

La multiplicité des problèmes soulevés par l'étude du caoutchouc manufacturé nous a conduit à chercher à mettre en relief les questions relatives à *l'examen* et à la *conservation* des articles qui concernent plus particulièrement l'hygiène et la chirurgie.

I. — A cet effet, après avoir rappelé, en premier lieu, les principales sources de la matière première: formes *coagulées* (para — crêpe, etc.) forme *émulsive* (Latex) nous avons montré l'intérêt que présente l'emploi direct de cette dernière forme de caoutchouc, grâce aux principes naturels (résines, protéines, sels minéraux) favorables à la vulcanisation et à la bonne conservation, par effets accélérateurs et antioxygènes.

II. — L'étude physico-chimique de ce latex et de son gel colloïdal, la matière première plastique, nous a conduit à mettre en relief la nécessité de procéder méthodiquement à la vulcanisation par l'emploi obligé des accélérateurs.

Dans l'état actuel de la fabrication industrielle, la fixation mesurée du soufre, sur les micelles de polyprène polymérisé, doit s'effectuer entre des limites étroites (minimum 3 p. 100, maximum 4 p. 100) en dehors desquelles aucune garantie n'est assurée contre le vieillissement « prématuré ».

Nous avons signalé toutefois que l'emploi de certains accélérateurs en quantités suffisantes (incompatibles actuellement avec des prix de revient prohibitifs) permettait d'abaisser notablement le seuil de la *vulcanisation normale*.

III. — L'application au gel de caoutchouc de la protection contre les oxydations *qui conduisent au stickage ou ramollissement de la gomme*, par l'emploi de produits à caractère « antioxygène » est réalisable, soit au cours de la fabrication, soit par applications externes.

L'attention a été retenue par quelques accélérateurs et certaines matières colorantes qui possèdent cette propriété.

Il y a là, pour l'avenir du caoutchouc des horizons susceptibles de décupler les besoins par la possibilité de fabriquer des articles manufacturés dont on exige une conservation de longue durée (revêtements, etc.).

IV. — Nous avons montré que l'examen des objets en caoutchouc manufacturé doit être conduit suivant un plan bien déterminé, faisant appel surtout à des essais mécaniques, et des déterminations physiques plutôt qu'à des analyses chimiques, sans qu'il soit nécessaire, en dehors des laboratoires de recherches, de faire absolument appel à un outillage spécial. Aucune règle absolue ne saurait être fixée et il importe avant tout de faire table rase de certaines exigences, le plus souvent de caractère administratif, trop souvent incompatibles avec une fabrication scientifique rationnelle, comme l'ont signalé notamment MM. J. BON-GRAND [7] et P. BRUÈRE [12].

C'est ainsi que nous avons montré que le pourcentage en gomme n'était pas à lui seul une garantie de bonne conservation et qu'il suffisait de la présence de dérivés chlorés, provenant de la vulcanisation à froid, pour compromettre la durée de bonne conservation.

En principe, tout adjuvant de fabrication susceptible de réduire au minimum la *température* à laquelle s'opère la vulcanisation et la *durée* de cette opération doit non seulement être toléré, mais recommandé.

V. — Il nous a paru utile de rechercher dans *l'extract acétonique* les produits à caractère accélérateur et antioxygène, par la détection aux rayons ultra-violets.

Cette recherche effectuée par la méthode capillaire est très sensible, et nous avons pu, à l'aide de dilutions dans du latex, fixer des limites extrêmes de détection, par fluorescence.

Nous avons fait remarquer, en ce qui concerne les accélérateurs, que la destruction de leur molécule organique complexe, au cours de la vulcanisation, ne permettait leur détection, par cette méthode, qu'en cours de fabrication.

Il n'en est pas de même pour certains produits à caractère antioxygène, qu'il a été possible de caractériser.

Nous avons cru devoir faire remarquer qu'une certaine tolérance doit exister en ce qui concerne l'extrait acétonique dans lequel les accélérateurs de vulcanisation et les antioxygènes sont solubles.

VI. — Nos recherches ont confirmé que le mode de fabrication était intimement lié aux processus qui rendent les objets inutilisables par vieillissement, d'où la nécessité d'une collaboration confiante entre les services publics consommateurs et les services techniques qui procèdent aux fabrications.

Le facteur *durée* doit primer les caractères extérieurs appréciés au moment des réceptions ; si des essais mécaniques spéciaux sont exigés, il s'impose de leur donner un caractère moyen plutôt que de chercher à atteindre d'emblée un maximum qui risque fort de ne pas être durable.

VII. — L'analyse chimique doit avoir surtout pour but de contrôler (outre le pourcentage du soufre combiné et libre) le maximum des cendres et surtout leur nature, ainsi que de déceler la présence (prescrite, tolérée ou interdite) de matières étrangères à la gomme et au soufre, soit en cours de fabrication, soit sur les objets finis.

VIII. — Au sujet du vieillissement et de la conservation, nous avons mis en relief, d'après GRAFFE, l'intérêt que présente la différenciation du vieillissement *prématuré* et du vieillissement *normal* et montré que dans le premier cas,

les méthodes de conservation se trouvent généralement en échec, tandis que dans le second cas elles permettent de constituer des stocks avec le maximum de sécurité, surtout par un traitement judicieux protecteur par l'huile de paraffine.

IX. — Au cours de nos recherches nous avons pu établir, sous la direction de l'auteur de cette méthode d'entretien, un procédé rapide de détection de la sous-vulcanisation par effet dispersif avec gonflement du gel polyprène-soufre et rétention de l'huile de paraffine après extraction par l'acétone.

Enfin, le but que nous nous sommes proposé, dans ce travail, aura été atteint si nous avons pu *détruire* l'idée que le caoutchouc est une matière première périssable, vis-à-vis de laquelle on reste désarmé, et *convaincre*, au contraire, que par de judicieuses associations et une technique avertie, non jugulée par des clauses administratives trop rigoureuses de fourniture, il est possible de constituer et de conserver, avec le minimum de pertes, des stocks pour des besoins impérieux de la chirurgie et de l'hygiène.

Vu :

LE DOYEN,
P. GUÉRIN.

Vu :

LE PRÉSIDENT,
A. GORIS.

Vu et permis d'imprimer

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLETY.

BIBLIOGRAPHIE

1. BARAZZETTI (A.). — Propriétés physiques du caoutchouc brut. *Revue Gén. des Matières plastiques*, 1928, 61, avenue Jean-Jaurès, Paris, p. 681.
2. BARY (P.). — Le caoutchouc. *Chim. et Indust.*, 1923, p. 178.
3. BAUD (P.). — Les accélérateurs. *Chimie Industrielle*. Masson et Cie, Paris, 1927, p. 980.
4. BEDIN (M.). — Analyse des caoutchoucs manufacturés souples et durcis. *Ann. Chim. Anal.*, 1928, p. 57.
5. BERNHEIM (G.) et GUYOT (M.). — *Traité d'analyses par les rayons ultra-violets filtrés*. Maloine, édit., Paris, 1932.
6. BLUMENTALS (M.). — Classification et composition centésimale des objets en caoutchouc. *Communication au V^e Congrès International de Méd. et de Pharm. Milit.* Londres, mai 1929. C. R. résumé, p. 293.
7. BONGRAND. — L'altération du caoutchouc brut et vulcanisé et les essais de vieillissement. *Chim. et Ind.*, avril 1927, p. 541.
8. BOUSSAND (Th.). — Observations sur le vieillissement des objets en caoutchouc vulcanisé (Communication). *Revue Gén. du Caoutchouc*, 18, rue Duphot, Paris, 1933, p. 3.
9. BRUÈRE (P.). — Altération par la lumière, la chaleur et le frottement des huiles de pétrole raffinées pour usages thérapeutiques. *C. R. LII^e Congrès Ass. Fr. Av. des Sciences* (XV^e Sect.), La Rochelle, 1928, p. 573.
10. — Conservation du caoutchouc manufacturé et assouplissement des objets en voie de durcissement. *Communication au V^e Congrès International de Méd. et de Pharm. Milit.*, Londres, mai 1929. C. R. annexe), Résumé, p. 112, et *Journ. Pharm. et Chim.*, 8 s., t. X, sept. 1929, p. 196.

11. — Caoutchouc manufacturé. Entretien. Remise en état. Récupération. *Arch. de Méd. et de Pharm. Milit.*, décembre 1929, p. 572.
12. — Nouveaux horizons dans la fabrication du caoutchouc manufacturé. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, 8 s., t. XVIII, p. 376.
13. BRUÈRE (P.) et GRINGOROIU (J.). — Action de l'huile de paraffine sur le caoutchouc brut et sur le gel polyprène-soufre à divers degrés de vulcanisation. *Communication à la Réunion des Ingénieurs du Caoutchouc*, 18, rue Duphot, Paris. Séance du 25 octobre 1933 et *J. P. C.*, déc. 1933.
14. BRUNI (M.). — Le minimum de soufre nécessaire pour la vulcanisation. *Communication au II^e Congrès International des Techniciens du Caoutchouc. Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 19.
15. CHASSAING (F.). — Préparation et utilisation de mélanges concentrés de latex (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 98.
16. CHERBULIEZ (A.). — Altérations par le temps du caoutchouc brut et du caoutchouc vulcanisé. *Revue Rech. et Inv.*, 1925, p. 877, et 1926, p. 135.
17. CLOGNE (R.). — Chlore et chlorures. Méthode de Laudat. *Guide pratique d'Analyse de Chim. biologique pour l'urine, le sang, le suc gastrique, les matières fécales*, etc., 1924, p. 95.
18. DEUS (J.). — L'examen et l'analyse du caoutchouc. *Chim. et Indust.*, vol. 11, n° 6, 1924, p. 1079.
19. DHOMMÉE (R.). — Les caoutchoucs factices. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1905, 49, rue des Vinaigriers, Paris, p. 79.
20. DITTMAR (R.). — Les accélérateurs. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1915, p. 81.
21. DUBOSC (A.). — La vulcanisation nouvelle et les accélérateurs. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1921, p. 11046.
22. DUFRAISSE (C.) et NICOLAS (D.). — Expériences sur l'autooxydation du caoutchouc et les phénomènes de catalyse qui s'y rattachent (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 48.

23. DUFRAISSE (C.). — Le problème des altérations du caoutchouc par l'oxygène atmosphérique. *Revue Gén. du Caout.*, n° 86, 1932, p. 13.
24. DUMONTHIER (M.). — Du choix d'un antioxygène dans l'industrie du caoutchouc (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 56.
25. GRAFFE (L.). — Considérations sur le vieillissement prématuré du caoutchouc (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 91, 1933, p. 4.
26. GUYOT (M.). — Les examens sous les rayons U-V. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1931, p. 202.
27. HELBRONER (A.) et BERNSTEIN (A.). — L'action des antioxygènes sur le caoutchouc présentée par C. Moureu. *C. R.*, 177, 1923, p. 204.
28. HEFTER (G.). — Les factices. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1910, p. 4177.
29. JACOBS (F.). — Les comparaisons d'antioxygènes dans les mélanges industriels (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 125.
30. — Le caoutchouc synthétique. *Revue Gén. du Caout.*, n° 81, 1932, p. 19.
31. KAHANE (E.). — Dosage du soufre dans le caoutchouc. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1927, p. 13549.
32. MARQUIS (M.). — Essais de conservation du caoutchouc fait à l'Office national des Recherches et Inventions (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 21.
33. MARTIN (G.). — Fabrication du crêpe. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1932, p. 15540.
34. MOUREU (C.). — Le caoutchouc. La chimie et la guerre. *Science et Av.*, 1920, p. 221.
35. MOUREU (C.) et DUFRAISSE (C.). — Sur l'autooxydation ; les antioxygènes. *C. R. Acad. Sc.*, 1922, p. 258.
36. PERROT (E.). — Le caoutchouc. *Bull. des Sciences Pharmacol.*, 1926, p. 205.

37. SAGAJLLO (M.) et PIKULSKI (A.). — Les méthodes d'analyse physique et chimique des objets en caoutchouc vulcanisé. *Communication au V^e Congrès International de Méd. et de Pharm. Milit.*, Londres, mai 1929 (résumé), C. R. (annexe), p. 115.
38. SAINT-SERNIN (A.). — Analyse physique et chimique des objets en caoutchouc utilisés par les Services de Santé. *Communication au V^e Congrès International de Méd. et de Pharm. Milit.*, Londres, mai 1929, C. R. (annexe), p. 104, et *Bull. Doct. Pharm.*, nov. 1929, p. 178.
39. *Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis*. — Produits spéciaux pour l'industrie du caoutchouc, 69, rue de Miromesnil, Paris.
40. STAUDINGER (H.). — La constitution du caoutchouc (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 67.
41. TASSILLY (E.). — Caoutchouc et gutta-percha. *Encyclopédie Scientifique du Docteur Toulouse*. Doin, 1911.
42. THIOLLET (M.). — A quels besoin répondent les nouveaux accélérateurs de vulcanisation (Communication). *Rev. Gén. du Caout.*, n° 91, 1933, p. 7.
43. TREADWELL (W.) et GOSCINNY (S.). — Silicates indécomposables par les acides. *Analyse qualit.*, 1917, p. 407.
44. TWISS (F.). — La concentration et les mélanges du latex de caoutchouc (Communication). *Revue Gén. du Caout.*, n° 75 (spécial), 1931, p. 93.
45. VERNET (G.). — Hevea Brasiliensis. *Revue Caout. et Gutta-Percha*, 1911, p. 5283.
46. VILLAVECCHIA (V.). — Le caoutchouc. Chimie analytique appliquée, t. II, 1921, p. 409.
47. WAHL (A.). — Histoire de la découverte des accélérateurs des vulcanisations. *Revue Gén. des Matières colorantes*, 1933, p. 82, 56, faubourg Saint-Honoré, Paris.

48. WALTER (P.). — Densimètre automatique. Communication du 15 juin 1933 à la *Société des Ingénieurs du Caoutchouc*. *Revue Gén. du Caout.*, n° 93, juillet-août 1933.
49. WEILL (R.). — Vulcanisation et nouvelle théorie sur l'emploi des accélérateurs dans la vulcanisation du caoutchouc, 1926, Editions S. I. C. O., p. 6, Darnetal (Seine-Inférieure).
50. WILLIAMS (J.) et NEAL (M.). — La solubilité de l'oxygène dans le caoutchouc et ses effets sur la vitesse d'oxydation. *Revue Gén. des Matières plastiques*, 1930, p. 614.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	11
------------------------	----

PREMIÈRE PARTIE

Caoutchouc brut

CHAPITRE PREMIER. — Matières premières	15
CHAPITRE II. — Succédanés artificiels et naturels	21
CHAPITRE III. — Constitution physico-chimique	25
CHAPITRE IV. — Caoutchouc synthétique	29

DEUXIÈME PARTIE

Caoutchouc manufacturé

CHAPITRE PREMIER. — Vulcanisation	31
CHAPITRE II. — Fabrication	37
CHAPITRE III. — Accélérateurs	43
CHAPITRE IV. — Antioxygènes	57

TROISIÈME PARTIE

Déterminations techniques

CHAPITRE PREMIER. — Essais mécaniques	67
CHAPITRE II. — Examen physique	71
CHAPITRE III. — Analyse chimique	77

QUATRIÈME PARTIE

Altération et conservation

CHAPITRE PREMIER. — Vieillessement normal et prématuré	91
CHAPITRE II. — Procédés de conservation	95
CHAPITRE III. — Recherches complémentaires sur le mode d'action de l'huile de paraffine	105
CONCLUSIONS	117
BIBLIOGRAPHIE	121

